

Von der Fakultät Maschinenwesen der
Technischen Universität Dresden
zur Erlangung des akademischen Grades
Doktoringenieur (Dr.-Ing.)
angenommene
DISSERTATION

Cu(Ag)-Legierungsschichten als Werkstoff für Leiterbahnen höchstintegrierter Schaltkreise

Herstellung, Gefüge, thermomechanische Eigenschaften,
Elektromigrationsresistenz

Dipl.-Ing. (FH) STREHLE, STEFFEN
geb. am 05.06.1979 in Karl-Marx-Stadt

Vorsitzender der Promotionskommission: Herr Prof. Dr.-Ing. B. Kieback (TU Dresden)

Gutachter: Herr Prof. Dr. rer. nat. habil. Dr. h.c.mult. K. Wetzig (TU Dresden)
Herr Prof. Dr. rer. nat. W. Zahn (FH Zwickau)
Herr Prof. Dr. rer. nat. R. Spolenak (ETH Zürich)

Tag der Einreichung: 27.06.2006
Tag der Verteidigung: 12.03.2007

Inhaltsverzeichnis

Verzeichnis der verwendeten Symbole	v
Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen	ix
1 Einleitung	1
2 Zielstellung der Arbeit	3
3 Stand der Forschung	5
3.1 Ausgewählte Metallisierungen in der Mikroelektronik	5
3.1.1 Leiterbahnwerkstoffe	5
3.1.2 Diffusionsbarrieren	5
3.1.3 Elektrische Eigenschaften dünner Schichten	6
3.2 Elektromigration in Schichtwerkstoffen	8
3.2.1 Das Phänomen der Elektromigration	8
3.2.2 Transportpfade des Masseflusses	9
3.2.3 Schädigungsformen	10
3.2.4 Elektromigration und mechanische Materialeigenschaften	10
3.2.5 Einfluss der Temperatur	11
3.2.6 Abhängigkeit von der Stromform	12
3.2.7 Gefügeeinfluss auf das Elektromigrationsverhalten	12
3.2.8 Elektromigration in Legierungen/Legierungseffekte	13
3.2.9 Elektromigrationsuntersuchungen mit <i>Blech</i> -Strukturen (Driftexperimente)	14
3.3 Thermomechanische Eigenschaften dünner Schichten	16
3.3.1 Schichtspannungen	16
3.3.2 Mechanische Festigkeit dünner Schichten	16
3.3.3 Spannungsrelaxation in dünnen polykristallinen Schichten	17
3.3.4 Thermische Spannungshysterese/thermisches Zyklieren	23
3.3.5 Modellierung von Schichtspannungen	24
3.4 Reine Kupferschichten	24
3.4.1 Herstellung	24
3.4.2 Gefüge- und Strukturcharakteristika	26
3.4.3 Thermomechanisches Verhalten	28
3.4.4 Elektromigrationsverhalten	30
3.5 Kupferlegierungsschichten	31
3.5.1 Einsatzgebiete, Herstellung und Gefügeeigenschaften	31
3.5.2 Thermomechanische Eigenschaften	34

3.5.3	Elektromigrationsverhalten	35
3.6	Cu(Ag)-Legierungen	37
3.6.1	Das System Cu-Ag	37
3.6.2	Cu(Ag)-Legierungsschichten	40
4	Analytische Methodik	43
4.1	Abbildende Verfahren	43
4.2	Spektroskopische Verfahren	44
4.3	Röntgenstreuverfahren (XRD)	47
4.4	Substratkrümmungsmessungen	48
4.5	Bestimmung elektrischer Eigenschaften dünner Schichten	49
4.6	Wärmebehandlungen	49
5	Herstellung von Cu(Ag)-Dünnschichten	51
5.1	Grundlagen der ECD von Cu(Ag)-Schichten/Legierungsschichten	51
5.2	ECD-Beschichtungsapparatur	52
5.3	Der Cu-Ag-Elektrolyt	55
5.4	Substratmaterial	56
5.5	Cu(Ag)-Beschichtungsprozess/Beschichtungsparameter	59
6	Gefüge- und Struktureigenschaften	63
6.1	Cu(Ag)-Gefügeentwicklung	63
6.1.1	Wachstumscharakteristika von Cu(Ag)-Schichten	63
6.1.2	Cu(Ag)-Gefügemorphologie im Ausgangszustand	65
6.1.3	Stabilität des Cu(Ag)-Gefüges im Ausgangszustand	66
6.1.4	Änderung der Kornmorphologie unter Wärmeeinwirkung	68
6.1.5	Zwillingsbildung in Cu(Ag)-Schichten	72
6.2	Einbau und Segregation von Silber in Cu(Ag)-Schichten	73
6.3	Kristallographische Textur	79
6.4	Grabenfüllung	83
6.5	Einbau von Verunreinigungen	84
6.5.1	Kohlenstoff	84
6.5.2	Wasserstoff	86
6.5.3	Sauerstoff	86
6.5.4	Schwefel	87
6.5.5	Sonstiges	91
6.6	Elektrische Eigenschaften	92
7	Thermomechanisches Verhalten von Cu(Ag)-Schichten	97
7.1	Vorbetrachtungen	97
7.1.1	Spannungskomponenten im Cu(Ag)-Schichtsystem	97
7.1.2	Härtungsmechanismen in Cu(Ag)-Legierungsschichten	100
7.2	Einfluss des Substrates auf die Cu(Ag)-Schichtspannungsmessung	102
7.3	Spannungs-Temperaturzyklen	105
7.4	Interpretation der Hysteresekurve/Rekonstruktion der Spannungskomponenten	108
7.4.1	Thermoelastische Bereiche	108

7.4.2	Druckspannungsmaximum und -plateau/quasielastischer Bereich	110
7.4.3	Diskussion der Spannungsrelaxationsmechanismen	112
7.5	Einfluss der Schichtdicke auf das thermomechanische Verhalten	119
7.6	Einfluss des Legierens mit Silber auf die thermomechanischen Eigenschaften . . .	122
7.7	Spannungsrelaxation durch Korngrenzendiffusion	125
7.8	Spannungsrelaxation durch Versetzungsbewegung	129
7.9	Auswirkungen des thermomechanischen Verhaltens auf die Elektromigrationsresistenz	131
8	Elektromigrationsresistenz von Cu(Ag)-Dünnschichten	133
8.1	Herstellung von Cu(Ag)- <i>Blech</i> -Strukturen	133
8.1.1	Prozessschritte	133
8.1.2	Lithographie/lithographische Masken	135
8.1.3	Auswahl und Charakterisierung des Unterlagematerials	137
8.1.4	Grabenherstellung und -füllung	143
8.1.5	Chemisch-mechanisches Polieren (CMP)	144
8.1.6	Segmentierung der Leiterbahnen	146
8.1.7	Elektrische Kontaktierung der Teststrukturen	149
8.2	Experimente an Cu(Ag)- <i>Blech</i> -Strukturen mit TaN/Ta/TaN-Unterlagesystem	150
8.2.1	Driftexperimente	150
8.2.2	Experimente mit Wechselstrombelastung	152
8.2.3	Mechanismen des Massetransports	153
8.2.4	Ermittlung der <i>Blech</i> -Länge	156
8.3	Experimente an Cu(Ag)- <i>Blech</i> -Strukturen mit TaN/Ta-Unterlagesystem	157
8.3.1	Driftexperimente	157
8.3.2	Ermittlung der <i>Blech</i> -Länge	158
8.3.3	Inkubationszeit des Materialtransports	159
8.3.4	Entmischungserscheinungen bei Cu(Ag)-Schichten unter Stromfluss	160
8.3.5	Morphologie und Wachstum der Hügel	161
8.4	Vergleich der Elektromigrationsresistenz von Cu(Ag) mit Cu	162
9	Zusammenfassung	165
10	Schlussfolgerungen und Vorschläge für die zukünftige Forschung	167
	Danksagung	169
	Erklärung	171
	Literaturverzeichnis	173
	Anhang	189

Verzeichnis der verwendeten Symbole

Symbol	Beschreibung
α_{Cu}, α_{Si}	thermische Ausdehnungskoeffizienten von Kupfer bzw. Silizium: $[m^{-1}]$
α_F	Flankenwinkel: $[^\circ]$
δ_{KG}	Breite der Korngrenze: $[m]$
δ_p	mittlere Partikelgröße (Radius): $[m]$
$\Delta\epsilon$	elastischer Verzerrungsanteil: <i>keine Einheit</i>
ΔF	freie Energie: $[J \cdot mol^{-1}]$
ΔG_a	freie Aktivierungsenthalpie: $[J \cdot mol^{-1}]$
ΔL	Änderung der Segmentlänge: $[m]$
ΔS_{KG}	Änderung der spezifischen Korngrenzenfläche: $[m^{-1}]$
ΔT_{elek}	strominduzierte Temperaturerhöhung: $[K]$
$\epsilon, \dot{\epsilon}$	mechanische Dehnung: <i>keine Einheit</i> , Dehnrate: $[s^{-1}]$
ϵ_{kl}	mechanische Dehnungskomponente <i>kl</i> : <i>keine Einheit</i>
$\dot{\epsilon}_{KG}$	Dehnrate bei Korngrenzendiffusion: $[s^{-1}]$
$\dot{\epsilon}_V$	Dehnrate bei Volumendiffusion: $[s^{-1}]$
$\dot{\epsilon}_{VG}$	Dehnrate bei Versetzungsgleiten: $[s^{-1}]$
φ	elektrisches Potential: $[V]$
γ	Krümmungswinkel: $[rad]$, $[^\circ]$
γ_{Ag}	Stapelfehlerenergie von Silber: $[J \cdot m^{-2}]$
γ_{Cu}	Stapelfehlerenergie von Kupfer: $[J \cdot m^{-2}]$
γ_{KG}	Korngrenzenenergie: $[J \cdot m^{-1}]$
γ_s	Oberflächenenergie: $[J \cdot m^{-1}]$
Γ_e	Wechselwirkungsquerschnitt für Elektron-Ion-Kollision: $[m^2]$
Γ_{hkl}	Korrelationskonstante: <i>keine Einheit</i>
η	Überspannung: $[V]$
η_d	dielastischer Parameter: <i>keine Einheit</i>
η_p	paraelastischer Parameter: <i>keine Einheit</i>
κ	thermischer Widerstand: $[K \cdot W^{-1}]$
κ_0	Gleichgewichtskrümmung: $[m^{-1}]$
λ	Wellenlänge: $[nm]$
λ_e	mittlere freie Weglänge des Elektrons in einem Material: $[m]$
λ_j	Koeffizient: <i>keine Einheit</i>
Λ	Korrelationsfaktor: <i>keine Einheit</i>
$\nabla\mu$	Gradient des chemischen Potentials: $[N]$
v_D	mittlere Driftgeschwindigkeit: <i>keine Einheit</i>
v_X	mittlere Driftgeschwindigkeit des Elementes X in einer Matrix: <i>keine Einheit</i>
v_f, v_s	Querkontraktionszahl der Schicht (<i>f</i>) bzw. des Substrates (<i>s</i>): <i>keine Einheit</i>
v_{hkl}	Querkontraktionszahl der Richtung <i>hkl</i> : $[Pa]$
θ	Einfallwinkel der Röntgenstrahlung: $[^\circ]$
2θ	Beugungswinkel der Röntgenstrahlung: $[^\circ]$
ρ	spezifischer elektrischer Widerstand: $[\Omega \cdot m]$
ρ_0	spezifischer elektrischer Widerstand von Kompaktmaterial: $[\Omega \cdot m]$
ρ_f	spezifischer elektrischer Widerstand einer Schicht: $[\Omega \cdot m]$
Fortsetzung...	

...Fortsetzung	
Symbol	Beschreibung
ρ_G	spezifische Widerstandskomponente der Geometriebeschränkungen: [$\Omega \cdot \text{m}$]
ρ_S	spezifische elektrische Widerstandskomponente der Strukturdefekte: [$\Omega \cdot \text{m}$]
ρ_T	thermischer Anteil des spezifischen elektrischen Widerstandes: [$\Omega \cdot \text{m}$]
ρ_X	spezifischer elektrischer Widerstand der Deckschicht: [$\Omega \cdot \text{m}$]
σ	mechanische Spannung: [Pa]
$\nabla \sigma$	mechanischer Spannungsgradient: [$\text{Pa} \cdot \text{m}^{-1}$]
$\hat{\sigma}$	Spannung für athermisches Versetzungsgleiten: [Pa]
σ_0	Intragranularspannung: [Pa]
$\sigma_1, \sigma_2, \sigma_3$	Normalspannungskomponenten: [Pa]
σ_{Druck}	Druckspannungsmaximum: [Pa]
σ_{elek}	elektromigrationsinduzierte mechanische Spannung: [Pa]
σ_f, σ_S	mechanische Schicht- bzw Substratspannung: [Pa]
σ_G	Korngrenzengleichgewichtsspannung: [Pa]
σ_i	intrinsische Schichtspannung: [Pa]
σ_{initial}	Ausgangsspannung: [Pa]
σ_{ij}	mechanische Spannungskomponente ij : [Pa]
σ_{KG}	Normalspannung in der Korngrenze: [Pa]
σ_m	maximal ertragbare Schichtspannung: [Pa]
σ_p	Plateauspannung: [Pa]
σ_{relax}	relaxierte Spannungskomponente: [Pa]
σ_{spann}	thermisch induzierte mechanische Spannung: [Pa]
σ_{therm}	thermomigrationsinduzierte mechanische Spannung: [Pa]
ζ	Varianz: <i>keine Einheit</i>
τ	mechanische Scherspannung: [Pa]
$\hat{\tau}_N$	Scherspannung für athermische Zwillingsbildung: [Pa]
τ_{RC}	Zeitkonstante für Transistoren: [s]
Ω	Atomvolumen: [cm^{-3}]
ω	Kippwinkel (Vertikalachse): [$^\circ$]
ψ	Kippwinkel (Horizontalachse): [$^\circ$]
Ψ	Randwinkel: [rad]
ζ	Dichteverhältnis zwischen Schicht- und idealer Dichte: <i>keine Einheit</i>
a	gedehnte Gitterkonstante: [m]
a_0	ungedehnte Gitterkonstante: [m]
$a_{\text{Ag}}, a_{\text{Cu}}$	Gitterkonstante von Silber bzw. Kupfer: [m]
A	Querschnittsfläche: [m^2]
\tilde{A}	Anisotropiefaktor: <i>keine Einheit</i>
A^*	Vorfaktor in exponentiellen Gleichungen
A_i	beliebige Konstante
A_{ij}	Koeffizient: <i>keine Einheit</i>
A_{KG}	Konstante für Korngrenzendiffusionskriechen: <i>keine Einheit</i>
A_V	Konstante für Volumendiffusionskriechen: <i>keine Einheit</i>
A_{VG}	Konstante für Versetzungsgleiten: <i>keine Einheit</i>
b	Burgers-Vektor: [m]
b_L	Leiterbahnbreite: [m]
B_1, B_2, B_3, B_x	thermoelastischer Anstieg: [$\text{Pa} \cdot \text{K}^{-1}$]
c	Atomkonzentration: [cm^{-3}]
c_0	Leerstellenkonzentration: [cm^{-3}]
c_{Ag}	Atomkonzentration von Silber: [cm^{-3}]
c_{ijkl}	Koeffizienten des Elastizitätstensors: [Pa]
Fortsetzung...	

...Fortsetzung

Symbol	Beschreibung
C	elektrische Kapazität: Farad ($F = A \cdot s \cdot V^{-1}$)
C_1, C_2	Konstanten: <i>keine Einheit</i>
C_{11}, C_{12}, C_{44}	Steifigkeitselemente C_{ij} der Steifigkeitsmatrix: Pa^{-1}
C_T	temperaturabhängige Konstante: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
d	mittlere Kristallitgröße (mittlere Korngröße): $[m]$
d_0	mittlerer Netzebenenabstand: $[m]$
d_b	blockierbare Korngröße: $[m]$
$d_{t=0}$	mittlere Korngröße zum Zeitpunkt $t=0$ (Ausgangskorngröße): $[m]$
D	Diffusivität: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_0	Vorfaktor der Diffusivität: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_σ	effektive Diffusivität unter Spannungseinfluss: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_c	Koeffizient für Diffusion im Versetzungskern: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_{eff}	effektive Diffusivität: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_{eff0}	Vorfaktor der effektiven Diffusivität: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_{KG}	Korngrenzendiffusionskoeffizient: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_M	Diffusivität des Matricelementes: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_V	Diffusionskoeffizient für Volumendiffusion: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
D_X	Diffusivität des Legierungselementes: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
$D_{X \rightarrow M}$	Diffusivität von X in einer Matrix M: $[m^2 \cdot s^{-1}]$
\vec{E}	elektrischer Feldvektor: $[V \cdot m^{-1}]$
E°	Standardelektrodenpotential: $[V]$
E	Elastizitätsmodul: $[Pa]$
E_{eff}	effektiver Elastizitätsmodul: $[Pa]$
E_f, E_s	Elastizitätsmodul der Schicht (f) bzw. des Substrates (s): $[Pa]$
E_{f0}	Elastizitätsmodul einer porenfreien Schicht: $[Pa]$
E_{hkl}	Elastizitätsmodul der Richtung hkl: $[Pa]$
f_p	Volumenanteil von Partikeln: <i>keine Einheit</i>
\vec{F}_{EM}	Elektromigrationskraftvektor: $[N]$
F_{max}^d	maximale dielastische Wechselwirkungskraft: $[N]$
F_{max}^p	maximale paraelastische Wechselwirkungskraft: $[N]$
F_{max}^{p+d}	Summe der para- und dielastischen Wechselwirkungskraft: $[N]$
F_{RF}	rücktreibende Kraft: $[N]$
$FWHM_\theta$	Full Width at Half Maximum (dt: Halbwertbreite des Peaks): $[^\circ]$
G	mechanischer Schubmodul: $[Pa]$
G_{Ag}	mechanischer Schubmodul von Silber: $[Pa]$
G_{Cu}	mechanischer Schubmodul von Kupfer: $[Pa]$
G_{hkl}	Schubmodul der Netzebene $\{hkl\}$: $[Pa]$
h_f, h_s	Schicht- bzw. Substratdicke: $[m]$
hkl, h, k, l	Miller'sche Indizes: <i>keine Einheit</i>
i	variabler Laufindex: <i>variable Einheit</i>
I	elektrischer Strom: $[A]$
I_{hkl}	Intensität des Röntgenreflexes hkl: <i>variable Einheit</i>
\vec{j}, j	elektrischer Stromdichtevektor bzw. elektrische Stromdichte: $[A \cdot cm^{-2}]$
$\vec{j}_{grenz}, j_{grenz}$	Grenzstromdichtevektor: $[A \cdot cm^{-2}]$
\vec{J}_{EM}, J_{EM}	Masseflussvektor bzw. Massefluss: $[g \cdot cm^2 \cdot s^{-1}]$
k	Boltzmann-Konstante: $1,3806505 \cdot 10^{-23} J \cdot K^{-1}$
K	Formfaktor des Röntgenpeaks (Annahme: $K = 1$): <i>keine Einheit</i>
K_1, K_2	Konstanten

Fortsetzung...

...Fortsetzung	
Symbol	Beschreibung
$dl, \partial l$	Linienelement: [m]
l_e	mittlere freie Weglänge zwischen einer Elektron-Ion-Kollision: [m]
l_L	Leiterlänge: [m]
L	Segmentlänge: [m]
L_0	Ausgangslänge eines <i>Blech</i> -Segmentes: [m]
m	atomare Mobilität: [m ² · J ⁻¹ · s ⁻¹]
m_s	Orientierungs- bzw. <i>Schmid</i> -faktor: <i>keine Einheit</i>
M	Matrixmaterial: <i>keine Einheit</i>
M_f	biaxialer Elastizitätsmodul der Schicht: [Pa]
M_{f0}	biaxialer Elastizitätsmodul einer porenfreien Schicht: [Pa]
M_{hkl}	biaxialer Elastizitätsmodul der Netzebene {hkl}: [Pa]
M_s	biaxialer Elastizitätsmodul des Substrates: [Pa]
MTF	mean time to failure (dt.: mittlere Ausfallzeit): [s]
n, n_1, n_2	freie Variable: <i>keine Einheit</i>
n_{Ag}	atomarer Anteil von Silber: [at%]
n_e	Elektronendichte: [m ⁻³]
N_A	Avogadro-Konstante: 6,0221415 · 10 ⁻²³ mol ⁻¹
N_V	Versetzungsdichte: [m ⁻²]
p	rel. Anteil von an äußeren Grenzflächen gestreuten Elektronen: <i>keine Einheit</i>
q_1, q_2	kinetische Parameter: [V]
Q_0	Aktivierungsenergie für Leerstellenbildung: [J · K ⁻¹], [eV], [J]
Q_a	Aktivierungsenergie für einen Mechanismus <i>a</i> : [J · K ⁻¹], [eV], [J]
Q_c	Aktivierungsenergie für Diffusion im Versetzungskern: [J · K ⁻¹], [eV], [J]
Q_{KG}	Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion: [J · K ⁻¹], [eV], [J]
Q_{VG}	Aktivierungsenergie für Versetzungsgleiten: [J · K ⁻¹], [eV], [J]
Q_z	Aktivierungsenergie für thermische Zwillingsbildung: [J · K ⁻¹], [eV], [J]
r	Reflexionskoeffizient für Elektronen an Korngrenzen: <i>keine Einheit</i>
r_0	initialer Krümmungsradius: [m]
r_1	Krümmungsradius nach Spannungsänderung: [m]
R	elektrischer Widerstand: [Ω]
s	Abstand paralleler Grenzflächenversetzungen: [m]
s_1, s_2	röntgenelastische Konstanten: [Pa ⁻¹]
t	Zeit: [s], (1 h = 60 min = 3600 s)
t_0	Zeitkonstante: [s]
T	absolute Temperatur: [K]
T_m	Schmelztemperatur: [K]
U	elektrische Spannung: [V]
U_0	molare Bildungsenergie für eine Leerstelle: [J · K ⁻¹]
\bar{v}	mittlere Geschwindigkeit einer Versetzung: [m · s ⁻¹]
V_{AgNO_3}	AgNO ₃ -Volumen pro Elektrolytvolumen: [ml · l ⁻¹]
x, y, z	Ortskoordinaten (x: Abszisse, y: Ordinate)
x_M	atomarer Anteil des Matrixelementes: <i>keine Einheit</i>
x_X	atomarer Anteil des Legierungselementes: <i>keine Einheit</i>
Z	Exponent: <i>keine Einheit</i>
Z^*	effektive Ladung: <i>keine Einheit</i>

Verzeichnis der verwendeten Abkürzungen

Abkürzung	Beschreibung
at%	Atomprozent
AAS	Atomabsorptionsspektrometrie
Abb.	Abbildung
AES	<i>Auger</i> -Elektronenspektroskopie
ADP	Ammoniumdihydrogenphosphat
AFM	Atomic force microscope (dt.: Rasterkraftmikroskop)
APS	Ammoniumperoxodisulfatlösung ((NH ₄) ₂ S ₂ O ₈)
AZ	Ausgangszustand
bidest.	bidestilliert
BSE	Backscattered Electrons (dt.: rückgestreute Elektronen)
bzw.	beziehungsweise
B.E.	beliebige Einheit
CMP	Chemisch-Mechanisches Polieren
cps	counts per second (dt.: Zählereignisse pro Sekunde)
CVD	Chemical Vapor Deposition (dt.: Chemische Dampfphasenabscheidung)
dt.	deutsch
DIN	Deutsches Institut für Normung e.V.
EBSD	Electron Backscatter Diffraction (dt.: Elektronenrückstreubeugung)
ECD	Electrochemical Deposition (dt.: elektrochemische Abscheidung)
EDTA	Ethyldiamintetraacetat (Ethyldiamintetraessigsäure)
EDX	energiedispersive Röntgenanalytik
EL-ECD	electroless electrochemical deposition (dt.: Außenstromlose elektrochemische Abscheidung)
EM	Elektromigration
engl.	englisch
ES	Einzel-Segment
ESMA	Elektronenstrahlmikroanalyse
Fa.	Firma
FEM	Finite Element Methode
FIB	Focused Ion Beam (dt.: fokussierter Ionenstrahl)
GA	glancing angle (dt.: streifender Einfall)
GD-OES	optische Glimmentladungsspektroskopie
HAADF	High Angle Annular Dark Field (dt.: Weitwinkeldunkelfeldring(detektor))
HF	Hochfrequenz
HV	Hochvakuum
IE	ioneninduzierte Elektronen
ITRS	International Technology Roadmap of Semiconductors (dt.: Internationaler Technologieleitfaden für Halbleiter)
Fortsetzung...	

...Fortsetzung

Abkürzung	Beschreibung
JGB	Janusgrün B
kfz	kubisch-flächenzentriert
KG	Korngrenze
konst.	konstant
krz	kubisch-raumzentriert
max.	maximal
MPS	Sodium-3-mercapto-1-propane sulfonate Säure
MS	Multisegment
mud	mean unit deviation (dt.: mittlere Abweichung vom untexturierten Zustand)
NIST	National Institute of Standards in Technology
PEG	Polyethylenglykol
Pkt.	Punkt bzw. Punkte
PVD	Physical Vapor Deposition (dt.: Physikalische Dampfphasenabscheidung)
rel.	relativ
REM	Rasterelektronenmikroskop
RMS	Root Mean Square (dt.: quadratischer Mittelwert, Effektivwert)
SE	Sekundärelektronen
SIMS	Sekundärionenmassenspektroskopie
sog.	sogenannte
SPS	Bis(sodium-3-sulfopropyl)disulfid
STEM	Transmissionselektronenmikroskopie im Rasterbetrieb (Scanning)
Tab.	Tabelle
TCR	temperatur coefficient of resistivity (dt.: Temperaturkoeffizient des Widerstandes)
TEM	Transmissionselektronenmikroskop
ULSI	Ultra large scale integration (dt.: ultrahoher Integrationsgrad)
UHV	Ultrahochvakuum
vgl.	vergleiche
WDX	wellenlängendispersive Röntgenanalytik
XPS	Photoelektronenspektroskopie
XRD	Röntgenweitwinkelbeugung/Röntgenstreuung

EINLEITUNG

Die rasante Entwicklung auf dem Gebiet der Computer- und Telekommunikationstechnologie in den letzten zwei Jahrzehnten wird vor allem durch eine fortschreitende Miniaturisierung der Bauelemente geprägt. Die Verkleinerung der Transistoren ermöglicht nicht nur eine höhere Packungsdichte, sondern auch höhere Schaltgeschwindigkeiten (maximale Taktrate zur Zeit ca. 3,8 GHz beim Intel® Pentium® 4 570J) und damit verbunden höhere Leistungen der Bauelemente. Auf modernen Mikroprozessoren, wie dem AMD Sempron™, befinden sich bis zu $5 \cdot 10^5$ Transistoren pro Quadratmillimeter. Die Verdrahtung der einzelnen Transistoren zur Steuerung und Signalübertragung erfolgt über ein komplexes dreidimensionales Netzwerk aus Leiterbahnen, welche entsprechend der Transistorgrößen mit skaliert werden müssen. Durch die Miniaturisierung werden nicht nur in zunehmendem Maße die erreichbaren Übertragungsgeschwindigkeiten durch das Leiterbahnsystem bestimmt, sondern insbesondere auch die Leistungsdichten in den Metallisierungen erhöht. Folge dieser größeren Leistungsdichten sind höhere thermoelektrische und -mechanische Beanspruchungen, die zu Alterungs- und Schädigungsprozessen (z.B. Elektromigration, Delamination, Risse) und somit zu einer Verkürzung der Lebensdauer und zu einer Verringerung der Zuverlässigkeit führen. Höchstintegrierte Schaltkreise können zur Zeit nicht hergestellt werden, ohne derartige Schädigungs- und Alterungsprozesse in die Schaltkreiskonstruktion und die Materialauswahl einfließen zu lassen. Innerhalb der anwendungsspezifischen Einsatzdauer müssen die Bauelemente fehlerfrei und zuverlässig funktionieren, was nicht nur bei Heimelektronik, sondern speziell in der Luft- und Raumfahrtelctronik oder auch in der Medizintechnik von höchster Bedeutung ist. Die in der Mikroelektronik gegenwärtig eingesetzten Kupferleiterbahnen für Mikroprozessoren zeichnen sich, gegenüber den früheren Al-basierten Systemen, durch einen geringeren elektrischen Widerstand und eine höhere Elektromigrationsbeständigkeit aus. Bei Strukturabmessungen kleiner 150 nm werden aber auch in Kupferleiterbahnen Elektromigrationseffekte zum bestimmenden Faktor für die Lebensdauer und die Zuverlässigkeit. Obwohl eine Steigerung der Prozessorleistungen durch den Einsatz von Doppelkernprozessoren (z.B. AMD Athlon™ 64 X2) möglich ist, kann eine weitere Miniaturisierung bzw. Erhöhung der Leistung des einzelnen Prozessorkerns nur durch Verbesserung der Architektur und Modifikation bzw. Wechsel der eingesetzten Materialien erfolgen. Gegenwärtig sind gezielte Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der Leiterbahnmetallisierungen für zukünftige Bauelemente zu beobachten. Ein Schwerpunkt ist die Verbesserung der thermomechanischen Eigenschaften durch gezielte Modifizierung des Schichtgefüges unter Beachtung des elektrischen Widerstandes. Eine Möglichkeit der Gefügemodifizierung könnte das Legieren von Kupfer darstellen, da bereits für Al-Dünnschichten nachgewiesen wurde, dass eine Erhöhung der Schädigungsresistenz durch Legierungsbildung möglich ist.

ZIELSTELLUNG DER ARBEIT

Die vorliegende Arbeit verfolgt das Ziel, Cu(Ag)-Legierungsdünnschichten als potentiellen Werkstoff für Leiterbahnen in der Mikroelektronik zu untersuchen.

Für die Beurteilung dieses Materialsystems wurden vier Schwerpunkte bezüglich der Schichtcharakterisierung definiert: Herstellung, Gefüge, thermomechanische Eigenschaften, Elektromigrationsresistenz.

Grundlage sämtlicher Untersuchungen ist eine geeignete Probenpräparation. In Anlehnung an Technologien, die zur Zeit bei der Herstellung von reinen Cu-Leiterbahnen Anwendung finden, soll die Beschichtung der Cu(Ag)-Schichten galvanisch (elektrochemisch) auf thermisch oxidierten Siliziumwafern mit einem Durchmesser von 75 mm erfolgen. Hierbei ist nicht nur die Abscheidung von ganzflächigen Dünnschichten, sondern auch die Beschichtung auf strukturierte Substrate (z.B. in Gräben) von besonderem Interesse. Die angestrebte Schichtdicke beträgt maximal 1 μm . Die galvanische Schichterzeugung ist aus einem schwefelsauren Elektrolyten unter Additiveinsatz vorzunehmen. Die so erzeugten Schichtproben müssen in ihren Gefügeeigenschaften, vergleichend zu reinen Kupferschichten, hinreichend charakterisiert werden. Hierzu zählen Korngrößen und -orientierungen, thermisches Gefügeverhalten, Einbau, Verteilung und Segregation von Silber und Fremdstoffen sowie die elektrischen Eigenschaften. Von grundsätzlicher Bedeutung für das Elektromigrationsverhalten und damit für die Zuverlässigkeit und das Leistungsvermögen sind die thermomechanischen Eigenschaften. Diese sollen an ausgedehnten Schichten mit der Substratkrümmungsmessung bis zu Temperaturen von 500 °C beschrieben werden. Die Diskussion des mechanischen Schichtverhaltens soll sowohl thermische als auch temporale Charakteristika umfassen. Die Untersuchungen sollen einen Einblick in die wirkenden fundamentalen Mechanismen des Stofftransports und der Spannungsrelaxation ermöglichen. Den Abschluss der Arbeit stellen erste Experimente zum Elektromigrationsverhalten der Cu(Ag)-Dünnschichten dar. Den Kern dieser Analysen bilden Messungen an sog. *Blech*-Strukturen (Materialdriftexperimente). Hierbei sind geeignete Technologien für die mikrotechnologische Herstellung von derartigen Cu(Ag)-Strukturen zu entwickeln. Anschließend sollen erste Messungen vorgenommen werden, um das Elektromigrationsverhalten von Cu(Ag)-Metallisierungen in seinen Grundcharakteristika beschreiben zu können. Die erzielten Erkenntnisse sollen nicht nur eine Basis zukünftiger Forschungsaktivitäten darstellen, sondern eine Einschätzung des Einsatzpotentials dieser Legierung als Leiterbahnwerkstoff gewährleisten.

STAND DER FORSCHUNG

3.1 Ausgewählte Metallisierungen in der Mikroelektronik

3.1.1 Leiterbahnwerkstoffe

Die Auswahl geeigneter Leiterbahnwerkstoffe erfolgt nach bestimmten Kriterien, die in einem Leitfaden, dem „International Technology Roadmap of Semiconductors“ (ITRS, [1]), festgelegt sind. Der spezifische elektrische Widerstand ist ein bedeutender Parameter, welcher nicht nur die elektrische Verlustleistung (*Joule*’sche Erwärmung), sondern auch die Zuverlässigkeit (Abschnitt 3.2 auf Seite 8) und das Signalübertragungsverhalten beeinflusst. Die Übertragungscharakteristik wird durch die Zeitkonstante $\tau_{RC} = R \cdot C$ bestimmt, wobei R und C die Gesamtwiderstände bzw. -kapazitäten auf Transistorgate- und Leiterbahnebene [2] darstellen. Je geringer der RC -Wert ist, desto höher fällt die Signalübertragungsgeschwindigkeit aus (z.B. hohe Taktraten bei Mikroprozessoren). Die fortschreitende Miniaturisierung in der Mikroelektronik führt nicht nur dazu, dass Strukturen in ihren Dimensionen abnehmen, sondern auch deren Abstände. Dies verstärkt das Problem der parasitären Kapazitäten speziell auf der Leiterbahnebene. Des Weiteren können elektrische Potentialeffekte durch kapazitive Kopplung auftreten [3]. Parasitäreffekte erfordern zusätzliche elektrische Energie, die zu einer stärkeren Erwärmung und somit zu einer Verringerung der Zuverlässigkeit führt. Geringe τ_{RC} lassen sich durch Einbettung der Leiterbahnen in Materialien mit einer niedrigen Dielektrizitätskonstanten (low-k: z.B. fluoriniertes Silikatglas) erreichen. Auf Leiterbahnebene ist ein möglichst geringer elektrischer Widerstand unumgänglich (nach ITRS: $\leq 2,2 \mu\Omega\text{cm}$). Bei 0°C und auch darüber besitzen Silber ($1,5 \mu\Omega\text{cm}$) und Kupfer ($1,55 \mu\Omega\text{cm}$) die geringsten spezifischen elektrischen Widerstände [4]. Neben der elektrischen Eignung muss sich das zukünftige Leiterbahnmaterial in die mikrotechnologischen Abläufe eingliedern lassen. Dafür ist einerseits die Verarbeitungsfähigkeit (z.B. Herstellung und Beständigkeit im Prozessablauf) und andererseits auch die Verträglichkeit bzw. das Wechselwirkungspotential mit angrenzenden Materialien von Bedeutung.

3.1.2 Diffusionsbarrieren

Der Einsatz von Kupfer bzw. Cu-basierten Systemen macht Diffusionsbarrieren unumgänglich. Kupfer besitzt die Eigenschaft, in das es umgebende Dielektrikum und in Silizium eindiffundieren zu können und dieses unbrauchbar zu machen (Materialvergiftung). Werkstofftechnologisch muss das Barriersystem unmischbar mit Kupfer sein und ideal keine Korngrenzen bzw. sehr geringe Korngrenzendiffusionskoeffizienten und hohe Aktivierungsenergien besitzen.

Neben der Barrierewirkung, auch bei Schichtdicken im Bereich weniger Nanometer, sollte das System einen hinreichend geringen elektrischen Widerstand sowie eine entsprechend hohe thermische Stabilität aufweisen. Beide Eigenschaften gehen mit der Forderung einher, dass das Barriersystem eine höhere Zuverlässigkeit als das eigentliche Leiterbahnmaterial besitzen muss, um Fröhaufälle, z.B. in Folge von Elektromigration (Abschnitt 3.2), zu vermeiden. Auf Grund des Zusammenhanges zwischen dem Schmelzpunkt und den Diffusionseigenschaften (Aktivierungsenergie) eines Materials [5] sind refraktäre, hochschmelzende Materialien und deren Verbindungen für Cu-Diffusionsbarrieren interessant. Untersuchungen an derartigen Materialien lassen sich z.B. für Ti [6], Mo [7], W [8], Ta [9, 10], TiN [11], TaN [12, 13], TiSiN [14] und TaSiN [15–17] belegen. Die Ausführung des Barriersystems kann auch in Form von Schichtstapeln vorliegen (z.B. TaN/Ta [13]). Hauptsächlich Ta-basierte Diffusionsbarrieren (Ta, TaN) werden zur Zeit in der Mikroelektronik eingesetzt und wurden auch als Barriermaterial im Rahmen der Arbeit gewählt. Ta ist thermisch stabil, bildet keine Phasen mit Kupfer und die gegenseitige Löslichkeit ist äußerst gering [18, 19]. Des Weiteren ist die Grenzfläche zwischen SiO₂ und Ta chemisch äußerst stabil (nachgewiesen bis zu 1100 °C [20]). Eine Übersicht über Eigenschaften von Ta-basierten Barriersystemen gibt Referenz [17]. Wird Ta als Schicht aufgebracht, dann werden zumeist zwei kristallographische Modifikationen beobachtet [21–23]: (i) krz- α -Ta: thermodynamisch stabil ($\rho = 15 \mu\Omega\text{cm}$ bis $50 \mu\Omega\text{cm}$), (ii) tetragonales β -Ta: thermodynamisch metastabil ($\rho = 150 \mu\Omega\text{cm}$ bis $220 \mu\Omega\text{cm}$). In Abhängigkeit von den Prozessparametern und der chemischen Zusammensetzung der Grenzfläche zum Unterlagematerial bestehen Ta-Schichten aus einer einzelnen Phase oder aus einer Mischung der unterschiedlichen Kristallstrukturen [13, 23]. β -Ta bildet sich bevorzugt bei Abscheidung von Ta auf Si oder SiO₂ [24, 25]. Bei erhöhten Substrattemperaturen ($> 400 \text{ °C}$) oder bei einer TaN-Unterlage wird die Ausbildung der α -Phase beobachtet [13, 26]. TaN-Schichten besitzen gegenüber reinen Ta-Schichten einen höheren Schmelzpunkt [27], aber auch einen deutlich erhöhten elektrischen Widerstand [28]. Diese Schichten lassen sich durch Zugabe von Stickstoff beim PVD-Prozess erzeugen, wobei geringe Stickstoffmengen zu nanokristallinem krz-TaN und höhere Stickstoffflüsse verstärkt zu nanokristallinem kfz-TaN führen [28]. Nach Lane *et al.* ist die Haftfestigkeit von TaN auf SiO₂ höher als von reinem Ta [29]. Durch Beimengung von Si kann eine Amorphisierung der Schichten erreicht werden [30], um Korngrenzen vollständig aus den Barrierschichten zu eliminieren. Die thermische Stabilität gegenüber Ta und auch TaN-Schichten scheint weiter erhöht zu sein [16, 31].

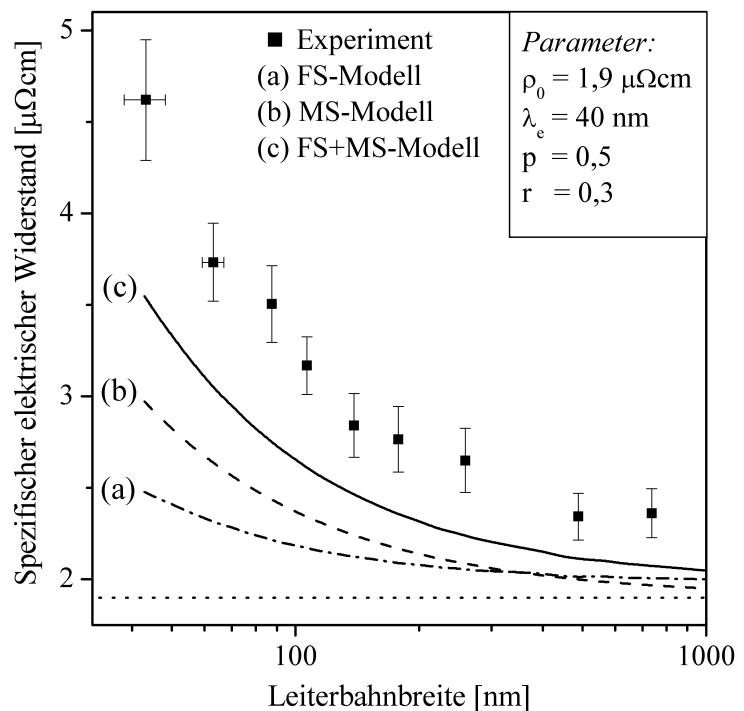
3.1.3 Elektrische Eigenschaften dünner Schichten

Der spezifische elektrische Widerstand charakterisiert die elektrischen Eigenschaften eines Materials und ist vom Elektronenstreuvermögen abhängig. Das Streuvermögen setzt sich aus unterschiedlichen Anteilen zusammen und kann in erster Näherung für kompakte Materialien nach der Regel von Matthiessen [4] beschrieben werden. Bei Legierungen hängt der Grad der Widerstandsänderung nicht nur von den Widerständen der Einzelelemente, sondern auch von der Art des Einbaus der Fremdelemente ab.

In dünnen Schichten führt die geometrische Beschränkung zu zusätzlichen Streuanteilen, woraus sich nichtlineare Abweichungen von der Matthiessen'schen Regel ergeben [32] sobald sich mindestens eine geometrische Dimension der Größenordnung der mittleren freien Elektronenweglänge λ_e annähert ($\lambda_{e,Cu} \approx 40 \text{ nm}$).

Fuchs [33] beschrieb die Widerstandserhöhung in dünnen Schichten über Reflexion bzw. diffuse Streuung an den äußeren Grenzflächen (z.B. an der Oberfläche). Aufbauend auf *Fuchs* erweiterte *Sondheimer* [34] diese Theorie um zusätzliche Grenzflächenanteile, wie sie im Falle dünner elektrischer Leitungen, aber auch bei Leiterbahnen auftreten (FS-Modell). *Mayadas* und *Shatzkes* (MS-Modell, [35]) zeigen, dass auch Streuungen an Korngrenzen zu einer Widerstandserhöhung beitragen. Die Beschreibung der entsprechenden Streuung erfolgt über einen Reflexionskoeffizienten [36]). Für eine hinreichende Beschreibung des elektrischen Verhaltens einer schmalen Leiterbahn ist mindestens eine Verknüpfung des MS- und FS-Modells durch lineare Kombination der einzelnen Streuwahrscheinlichkeiten erforderlich [37]. Abweichend vom FS-Modell (kreisförmiger bzw. quadratischer Querschnitt) ist eine mathematische Modellierung von Leiterbahnen mit rechteckigem Querschnitt mit dem von *Chambers* [38] aufgestellten Integralausdruck möglich. Ein Vergleich der verschiedenen Streuanteile sowie experimenteller Daten in Abhängigkeit von der Leiterbahnbreite ist für Kupfer in Abb. 3.1 dargestellt. Der Verlauf des MS- und FS-Modells als auch die Kombination von MS- und FS-Modell wird entscheidend vom Reflexionskoeffizienten r und der Wahl des relativen Anteils p von an äußeren Grenzflächen gestreuten Elektronen bestimmt. Abweichungen zu den experimentellen Werten sind nicht nur in den verwendeten Parametern, sondern auch in der exakten Gültigkeit der *Matthiessen'schen* Regel begründet. Des Weiteren wurde der Einfluss möglicher Verunreinigungen nicht berücksichtigt. Abbildung 3.1 macht deutlich, dass geometrische Beschränkungen erst unterhalb von 500 nm signifikant an Bedeutung gewinnen.

Abb. 3.1: Vergleich verschiedener Streuanteile sowie experimenteller Daten (aus [37]) in Abhängigkeit von der Leiterbahnbreite für Kupfer. Den Berechnungen liegt eine Leiterbahndicke von 230 nm zugrunde. Der in das MS-Modell einfließende Abstand der Korngrenzen entspricht der Leiterbahnbreite.



3.2 Elektromigration in Schichtwerkstoffen

3.2.1 Das Phänomen der Elektromigration

In metallischen Dünnschichten kann unter thermoelektrischer Belastung das Phänomen der Elektromigration (EM) beobachtet werden [39–42]. Elektromigration ist ein gerichteter Massefluss, der durch Flussdivergenzen zu Schädigungen (Loch- und Hügelbildung) in der Metallisierung führen kann und somit zum entscheidenden Faktor für die Zuverlässigkeit und Lebensdauer von Leiterbahnen wird. Ursache des Masseflusses ist das Wirken zweier diametraler Kräfte, welche auf die Metallatome wirken. Die Masseflussrichtung wird durch den resultierenden Kraftvektor bestimmt:

1. Impulsübertragung von den Elektronen auf die Metallionen („Elektronenwind“ [43])
→ Massefluss zur Anode
2. *Coulomb*’sche Wechselwirkung der positiven Metallionen mit dem elektrischen Feld
→ Massefluss zur Kathode

In Metallen wie Kupfer überwiegt der Impulsübertrag von den Elektronen auf die Metallionen [40]. Eine quantenmechanische Betrachtung des „Elektronenwindes“ gibt Referenz [44]. Im Allgemeinen wird die Kraft \vec{F}_{EM} gemäß Gleichung 3.1 ausgedrückt:

$$\vec{F}_{EM} = \vec{E} \cdot Z^* \cdot e = \rho \cdot \vec{j} \cdot Z^* \cdot e \quad (3.1)$$

Hierbei ist \vec{E} der elektrische Feldstärkevektor, Z^* die effektive Ladung, e die Elementarladung, \vec{j} der elektrische Stromdichtevektor und ρ der Tensor des spezifischen elektrischen Widerstandes. Die effektive Ladung Z^* ist definiert als $Z^* = -n_e \cdot l_e \cdot \Gamma_e$ mit n_e als Elektronendichte, l_e als mittlere freie Weglänge zwischen einer Elektron-Ion-Kollision und Γ_e als zugehöriger Wechselwirkungsquerschnitt [42]. Es existiert auch eine semiklassische Formulierung, die den spezifischen Widerstand enthält [45]. Z^* ist vom jeweiligen Material abhängig und ergibt sich für Kupfer zu -4,3 [46] und für Silber zu -5,1 [47]. Der durch \vec{F}_{EM} induzierte Massefluss \vec{J}_{EM} ergibt sich zu:

$$\vec{J}_{EM} = c \cdot m \cdot \vec{F}_{EM}. \quad (3.2)$$

Der Ausdruck c in Gleichung 3.2 beschreibt die atomare Konzentration, $m = \frac{D_{eff}}{kT}$ die Atommobilität, T die absolute Temperatur, k die *Boltzmann*-Konstante und $D_{eff} = D_{eff0} \cdot \exp\left\{-\frac{Q_a}{kT}\right\}$ die effektive Diffusivität. D_{eff} repräsentiert den Einfluss der verschiedenen Diffusionspfade des Masseflusses entlang der Leiterbahn (z.B. Korngrenzen). Die mit Gleichung 3.1 beschriebene Kraft ist nicht die einzig wirksame Triebkraft, die einen Materialfluss hervorrufen kann. Eine allgemeine Beschreibung der Triebkräfte ist mit einem chemischen Potentialgradienten $\nabla\mu$ möglich. Neben einem Gradienten im elektrischen Potential $\nabla\mu_{elek}$ können sowohl Temperaturgradienten $\nabla\mu_{temp}$, Spannungsgradienten $\nabla\mu_{stress}$ und Gradienten in der chemischen Zusammensetzung $\nabla\mu_{chem}$ eine Rolle spielen. Die Kinetik der Elektromigrationsschädigung kann mit der *Black*’schen Gleichung (Gleichung 3.3) beschrieben werden, wobei t_{50} die mittlere Ausfallzeit (*MTF*), Q_a die Aktivierungsenergie, n eine numerische Konstante ($n=1\dots3$) und A^* ein materialabhängiger Vorfaktor ist.

Die Einführung eines mechanischen Spannungs- und chemischen Konzentrationsgradienten verringert die Diskrepanz zwischen Experiment und theoretischer Beschreibung [48].

$$t_{50} = A^* \cdot j^{-n} \cdot \exp\left(\frac{Q_a}{kT}\right) \quad (3.3)$$

Der Wert des Exponenten n ist vom Gefüge und der Architektur der Leiterbahn [49] abhängig. Unter Einbeziehung mechanischer Spannungseinflüsse ergibt sich $n = 2$ (Abschnitt 3.2.4). In diesem Fall bildet sich eine Pore aus, die schnell wächst und folglich rasch eine Leiterbahnunterbrechung hervorrufen kann. Die Einführung refraktärer Metalle als Unterlage bzw. Barriere führt dazu, dass diese einen beträchtlichen Teil des Stromes tragen können, ohne auf Grund ihres hohen Schmelzpunktes selbst Elektromigrationseffekte zu zeigen. Somit wird der Ausfall der Leiterbahn nicht nur durch die Lochbildung, sondern auch durch das Lochwachstum mitbestimmt ($1 < n < 2$, [50]). Ausfälle mit $n > 2$ werden zumeist durch Temperaturgradienten, die durch *Joule*’sche Erwärmung hervorgerufen werden, induziert (Abschnitt 3.2.5). Die verschiedenen Ausfallmechanismen sind neben anderen Einflüssen stark von der Leiterbahnlänge und der Stromdichte abhängig. Ausfallmechanismenarten verknüpfen diese beiden Größen und illustrieren die dominanten Bereiche einzelner Ausfallmodi [51]. Des Weiteren können Simulationsrechnungen erste Tendenzen zu Lebensdauern und Zuverlässigkeiten liefern, wobei auf Grund der umfangreichen Untersuchungen speziell Al und Al(Cu) hinreichend modelliert werden können [52].

Die Untersuchung von Elektromigrationseffekten kann mit Hilfe unterschiedlicher Teststrukturen erfolgen. Materialdriftgeschwindigkeiten und kritische Längeneffekte werden oft mit Strukturen, die dem klassischen *Blech*-Experiment [53, 54] vergleichbar sind, untersucht. Für die Bestimmung von Lebensdauern und Aktivierungsenergien werden zumeist hingegen Leiterbahnstrukturen eingesetzt [55].

3.2.2 Transportpfade des Masseflusses

Der strominduzierte Massetransport erfolgt über unterschiedliche Transportpfade, die sich entsprechend ihrer Diffusivitäten unterscheiden. Die größte Diffusivität besitzt im Allgemeinen eine freie Oberfläche, gefolgt von den sonstigen Grenzflächen, wie z.B. den Korngrenzen sowie den Grenzflächen zum Substrat bzw. zu Deckschichten. Die Volumendiffusion weist die geringste Diffusivität auf. Besondere Bedeutung bezüglich der Grenzflächendiffusion hat die Haftung der Schicht zur Unterlage bzw. die Haftung von Deckschichten. Auf Grund von Defekten (z.B. Leerstellen) zwischen der Metallisierung und dem angrenzenden Material kommt es zu einer Grenzflächendiffusion. Um eine Beurteilung der Diffusionsströme bezüglich des Diffusionsmechanismus vornehmen zu können, müssen zusätzlich zu den Diffusivitäten der Pfade auch deren zugehörige Querschnitte mit einbezogen werden. Die Diffusion als thermisch aktivierbarer Prozess wird durch eine entsprechende Aktivierungsenergie charakterisiert, welche durch den dominanten Diffusionsmechanismus geprägt wird [49]. Der dominierende Schädigungsmechanismus ist abhängig vom Material, der Leiterbahnarchitektur (z.B. *damascene*-Technik), der Temperatur und vom Leiterbahngefüge. Da sich t_{50} in Gleichung 3.3 in Abschnitt 3.2.1 exponentiell mit der Aktivierungsenergie Q_a erhöht, hat eine geringe Erhöhung von Q_a einen starken Einfluss auf die Lebensdauer.

3.2.3 Schädigungsformen

Die durch den Strom hervorgerufenen Schädigungen werden im Wesentlichen durch die Bildung von Löchern (Leerstellenakkumulation) und Hügeln (Materialakkumulation) charakterisiert. Sowohl Löcher als auch Hügel können an unterschiedlichen Stellen im Schichtgefüge in verschiedenen Erscheinungsformen auftreten [56, 57]. Löcher können z.B. an Korngrenzen, Tripelpunkten oder Grenzflächen beobachtet werden und eine runde, asymmetrische oder schlitzförmige Gestalt aufweisen. Die Bildung eines Loches erfordert die Erzeugung einer Oberfläche und kann homogen oder heterogen erfolgen. Obwohl die homogene Lochbildung, die mit hohen mechanischen Spannungen verbunden ist, auf Grund der mechanischen Belastbarkeit dünner Schichten möglich wäre, erscheint die heterogene Keimbildung an Grenzflächeneinlagerungen wahrscheinlicher [56]. Auch nach der Abscheidung vorhandene Mikroporen im Gefüge können eine Lochbildung fördern [58]. Die Lochbildung und das Lochwachstum sind eng an geometrische Schichtparameter (Leiterbahnbreite, Korngröße) geknüpft [56]. Das Kriterium für die Bildung eines Hügels ist die Höhe der kritischen Druckspannung, welche bei unpassivierten Schichten zumeist gering ist [48]. Bei passivierten Schichten wird die Hügelbildung durch die Stabilität der Deckschicht bestimmt, in welche eine Zugspannung eingebracht wird. Je dicker die Passivierung ist bzw. je größer die Druckspannungen sein können, desto höher wird der Widerstand gegen Extrusionen ausfallen [48, 59]. Während die Hügelbildung zumeist sofort einsetzt, kann im Falle der Lochformation auch eine Inkubationszeit auftreten [60–63].

3.2.4 Elektromigration und mechanische Materialeigenschaften

Einflüsse von mechanischen Materialeigenschaften bzw. mechanischen Spannungsgradienten auf das Elektromigrationsverhalten werden unter dem Begriff der *Blech*-Effekte zusammengefasst [48, 64–66]. Diese sind unumgänglich, um die Diskrepanz zwischen physikalischem Verständnis und dem Experiment zu beseitigen. Die strominduzierte Atomdriftgeschwindigkeit \vec{v}_D weist eine lineare Abhängigkeit von der angelegten Stromdichte \vec{j} auf, wobei eine Grenzstromdichte \vec{j}_{grenz} beobachtet wird, unterhalb derer keine Materialbewegung auftritt ($\vec{v}_D \propto \vec{j} - \vec{j}_{\text{grenz}}$). Die Größe \vec{j}_{grenz} ist direkt mit der Länge der Leiterbahn verknüpft. Ursache ist ein mechanischer Spannungsgradient $\frac{\partial \sigma}{\partial x}$, der durch Atom- bzw. Leerstellendiffusion generiert wird und als Triebkraft für einen eigenen Massestrom dem strominduzierten Materialfluss entgegenwirkt (Gleichung 3.4) [67, 68]. Sobald $\left(\rho \cdot \vec{j} \cdot Z^* \cdot e - \Omega \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)$ gleich Null ist, kann keine Elektromigrationsschädigung beobachtet werden. Mit fortschreitender Zeit bildet sich ein linearer mechanischer Spannungsgradient aus, wobei an der Kathode eine Zug- und an der Anode eine Druckspannung generiert wird [48, 68].

$$\vec{J}_{EM} = c \cdot m \cdot (\mu_{\text{elekt}} - \mu_{\text{stress}}) = c \cdot m \cdot \left(\rho \cdot \vec{j} \cdot Z^* \cdot e - \Omega \frac{\partial \sigma}{\partial x} \right) \quad (3.4)$$

Ausgehend von intrinsischen Schichtspannungen σ_i [48] und der Fließspannung σ_m ergibt sich der maximal mögliche Spannungsgradient, was zum Parameter der *Blech*-Länge l_B gemäß Gleichung 3.5 führt. Die *Blech*-Länge ist bei gegebenem Materialsystem ein wichtiger Parameter zur Gestaltung von Schaltkreisen mit einer hohen Elektromigrationsresistenz [49].

$$l_B = \frac{(\sigma_m - \sigma_i) \cdot \Omega}{\rho \cdot \vec{j} \cdot Z^* \cdot e} \quad (3.5)$$

Das konstante Produkt aus Stromdichte und *Blech*-Länge ($j \cdot l_B$) wird als *Blech*-Produkt bezeichnet und stellt eine Materialkenngröße dar, die das Elektromigrationsverhalten charakterisiert. Der Ausfall der Leiterbahn tritt ein, sobald eine kritische mechanische Spannung überschritten wird. Die Druckspannung an der Anode wird durch Ausbildung eines Hügels, die Zugspannung an der Kathode durch eine Lochbildung abgebaut. Die Zeit zum Erreichen dieses kritischen Spannungsniveaus verhält sich proportional zum Quadrat der Stromdichte [49] und führt zu einem Exponenten von $n = 2$ in der *Black*'schen Gleichung (Abschnitt 3.2.1). Mechanische Spannungen beeinflussen auch die Diffusivitäten, wobei der Einflussfaktor von 0,1 (Druckspannungen) bis 10 (Zugspannungen) reichen kann [69]. Durch mechanische Spannungen wird sowohl die Gitterdichte als auch die Leerstellenkonzentration verändert, woraus sich ein Einfluss auf die Diffusivität gemäß Gleichung 3.6 ergibt [70].

$$D_\sigma = D \cdot \exp \left[\left(\frac{\Omega}{kT} + \frac{1}{E_{eff}} \right) \cdot \sigma \right] \quad (3.6)$$

Hierbei ist D_σ die Diffusivität unter Einfluss einer mechanischen Spannung σ , D die Diffusivität ohne Spannungseinfluss, Ω das Atomvolumen und E_{eff} der effektive Elastizitätsmodul [68], der nicht nur vom Material, sondern auch von der Schichtarchitektur (z.B. Umgebungsmaterial, Passivierungen) abhängt.

3.2.5 Einfluss der Temperatur

Die Temperatur spielt bei der Elektromigration als thermisch aktivierbarer Prozess eine bedeutende Rolle. Auf Grund der *Joule*'schen Erwärmung kommt es zu Temperaturänderungen in der Leiterbahn, wobei die Wärmeabgabe in dünnen Leiterbahnstrukturen deutlich besser ist als bei kompakten Werkstoffen. Die elektrisch erzeugte Temperaturerhöhung ΔT_{elek} ergibt sich zu $\Delta T_{elek} = \kappa \cdot j^2 \cdot \rho \cdot \Omega$ mit κ als thermischen Widerstand des Systems [49]. In Abhängigkeit von der Leiterbahngeometrie, Materialinhomogenitäten und äußeren Randbedingungen (z.B. Umgebungsmedium, Unterlagematerial) können lokale Temperaturgradienten auftreten, die nicht nur zu einer thermischen Prozessaktivierung beitragen, sondern selbst Triebkraft ($\nabla \mu_{temp}$) für einen Massefluss sein können [71, 72]. Divergenzen im Massefluss, die zu Loch- und Hügelbildung führen, können somit nicht nur von Temperaturgradienten beeinflusst werden, sondern sogar von diesen induziert sein. Thermomigrationseffekte führen zu einer Unterschätzung der Lebensdauer der Leiterbahnen bei Extrapolation auf Betriebsbedingungen. In Abhängigkeit von der Strukturgeometrie und der Materialpaarung kann es lokal zu einer Verdichtung der elektrischen Feldlinien und folglich zu einer örtlichen Erhöhung der Stromdichte kommen, dem sog. „current crowding“-Effekt [40, 73, 74]. Der „current crowding“-Effekt kann zu lokalen Temperaturerhöhungen und folglich zu Temperaturgradienten führen. Um die strominduzierten Ausfallmechanismen von Bauteilen zu evaluieren, dürfen die Temperaturen nur so hoch ausfallen, dass die gleichen Mechanismen wie unter Betriebsbedingungen aktiv bzw. dominant sind.

Mit einem Auftreten von Temperaturgradienten ist in Gebieten, in denen sich die Randbedingungen, wie Wärmeaustausch mit dem Substrat/Umgebung, Materialzusammensetzung oder auch die elektrische Potentialverteilung ändern, zu rechnen. Folglich stellen geometrische Leiterbahnänderungen, zu denen auch Löcher und Hügel zählen, prädestinierte Stellen von Temperaturgradienten dar.

3.2.6 Abhängigkeit von der Stromform

Da reale integrierte Schaltkreise kaum mit konstantem Gleichstrom betrieben werden, ist eine erweiterte Einschätzung des Elektromigrationsverhaltens unter Anwendung von unipolar gepulsten Gleichströmen oder auch unter Anwendung von Wechselspannungen möglich. Untersuchungen zeigen, dass für unipolar gepulsten Gleichstrom die Lebensdauer eine Funktion der Frequenz ist [49], was auf thermische Effekte zurückzuführen ist [75]. Für geringe Frequenzen nähert sich die Lebensdauer dem Gleichstromfall an, wobei bei Materialdriftexperimenten (*Blech*-Versuche) die Driftgeschwindigkeit proportional der effektiven Einschaltdauer ist [68]. Für symmetrische Wechselspannungen gilt, dass die mittlere Spannung gleich Null ist. Folglich ergibt sich im zeitlichen Mittel kein Beitrag für den elektromigrationsinduzierten Massefluss. Aus diesem Grund sind Wechselstromexperimente geeignet, um thermische Effekte (z.B. Thermomigration) zu untersuchen [49].

3.2.7 Gefügeeinfluss auf das Elektromigrationsverhalten

Elektromigrationsschäden treten an Divergenzen im Massefluss auf, die durch lokale Variation der Gefügeeigenschaften induziert werden können. Innerhalb des Gefüges gelten Tripelpunkte von Korngrenzen als Quellen von Divergenzen im Atom- bzw. Leerstellenfluss. Hierbei führt eine Akkumulation von Leerstellen zur Bildung und zum Wachstum von Löchern, während sich bei Atomakkumulation Hügel ausbilden und wachsen. In Abhängigkeit des dominanten Transportmechanismus können verschiedene Mikrostrukturaspekte von Bedeutung sein. Bei der Korngrenzendiffusion kann eine Reduktion des Elektromigrationsmasseflusses einerseits durch Modifizierung der Korngrenzendiffusivitäten (z.B. durch Legierungszusätze) und andererseits durch Verringerung des Korngrenzenvolumens bzw. der Korngrenzenanordnung (z.B. Bambus-Gefüge) erreicht werden [76]. Vaidya et al. [77] wiesen bei Al(0,5 at% Cu)-Schichten nach, dass die Höhe der Elektromigrationsresistenz proportional einem Faktor $\left(\frac{d}{\zeta^2}\right) \cdot \log\left(\frac{I_{111}}{I_{200}}\right)^3$ ist. Hierbei ist d die mittlere Korngröße mit der zugehörigen Varianz ζ . I_{111}/I_{200} symbolisiert den Grad der Ausprägung der {111}-Fasertextur. Es gilt somit zumindest für Al-basierte Leiterbahnsysteme, dass die Elektromigrationsresistenz um so höher ausfällt, je größer die Körner, je kleiner die zugehörige Varianz und je ausgeprägter die {111}-Fasertextur sind. Im Vergleich zu Aluminium ist bei Kupfer die Oberflächendiffusion ein dominierender Mechanismus. Die gezielte Blockade dieses Mechanismus, z.B. durch Passivierungsschichten bzw. Oberflächenmodifizierungen, führt zu einer Steigerung der Elektromigrationsresistenz.

3.2.8 Elektromigration in Legierungen/Legierungseffekte

Eine positive Beeinflussung des Elektromigrationsverhaltens kann durch Legierungszusätze erfolgen (Abschnitt 3.5.3). Obwohl die genauen Mechanismen noch nicht in allen Einzelheiten verstanden werden, verändert das Legierungselement entweder die Kinetik (Diffusivität), die Triebkraft oder beides [40]. Die Wirkung des Legierungselementes hängt im Wesentlichen vom Legierungsgehalt und der Integration des Legierungselementes in das Gefüge des Matrixmaterials ab. Legierungselemente können (i) als Substitutions- bzw. Einlagerungsmischkristall, (ii) als Ausscheidungen oder (iii) als Grenzflächenanreicherungen (z.B. Korngrenzen, Oberfläche) in das Matrixmaterial integriert werden. Korngrenzensegregationen liegen als einzelne Atome oder in Form von Monolagen innerhalb der Korngrenze vor und können mit dem Matrixelement in Wechselwirkung treten und folglich zu einer Reduzierung der Korngrenzendiffusivität führen [78, 79]. Neben einer Beeinflussung der Diffusivitäten kann auch eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften auftreten, was zu einer Steigerung der Elektromigrationresistenz entsprechend Abschnitt 3.2.4 führen sollte. Die Driftgeschwindigkeit eines Legierungselementes in der Matrix kann nach *Blech* [80] gemäß Gleichung 3.7 formuliert werden, wobei v_X die Driftgeschwindigkeit und $D_{X \rightarrow M}$ den Diffusionskoeffizienten des Legierungselementes (X) in der entsprechenden Matrix (M) darstellt.

$$v_X = \left(\frac{D_{X \rightarrow M}}{kT} \right) \cdot e \cdot Z^* \cdot \rho \cdot j \quad (3.7)$$

Neben der Diffusion des Legierungselementes ist aber auch eine Diffusion der Matrixatome zu beobachten. In einem idealen Zweikomponentensystem (Mischkristall) mit den beiden atomaren Spezies X (Konzentration c_X) und M (Konzentration c_M) ergeben sich die jeweiligen Kräfte F_X bzw. F_M und die daraus resultierenden Masseflüsse nach *Korhonen et al.* [69] zu:

$$J_X = F_X \cdot D_{X \rightarrow X} + F_M \cdot D_{X \rightarrow M} \quad \text{mit} \quad F_X = kT \cdot \nabla \ln c_X - \Omega \cdot \nabla \sigma + E \cdot Z_A^* \quad (3.8)$$

$$J_M = F_M \cdot D_{M \rightarrow M} + F_X \cdot D_{M \rightarrow X} \quad \text{mit} \quad F_M = kT \cdot \nabla \ln c_M - \Omega \cdot \nabla \sigma + E \cdot Z_M^*.$$

Die Wirkung von Legierungselementen führt *Zehe* [81, 82] auf die Bildung von Leerstellen-Legierungselement-Komplexen zurück [83, 84]. Auf Grund dieser Kopplung wird angenommen, dass die Oberfläche von Löchern eine erhöhte Konzentration des Legierungselementes aufweist. In Abhängigkeit vom Elektronenzustand (z.B. Elektronegativität) können Legierungselemente mehr oder weniger Einfluss auf die elektrische Bandstruktur ausüben [85], wodurch die entsprechende Leerstellenkopplung und folglich die Neigung zur Ausbildung von strominduzierten Löchern unterschiedlich stark ausgeprägt ist. *Zehe* [81] stellte, ausgehend von den Valenzelektronenzuständen, Regeln zu dieser Neigung auf. Die Ausbildung von Löchern wird hierbei am effektivsten gehemmt, wenn die Summe der Valenzelektronen von Matrix- und Legierungselement ungerade ist. Für Cu ([Ar]3d¹⁰4s¹) und Ag ([Kr]4d¹⁰5s¹) ergibt sich eine gerade Zahl, so dass mit der Ausbildung von Löchern unter Stromfluss gerechnet werden muss.

3.2.9 Elektromigrationsuntersuchungen mit *Blech*-Strukturen (Driftexperimente)

Elektromigrationsschädigungen treten in Leiterbahnen an Stellen auf, die durch Divergenzen im Massefluss gekennzeichnet sind (Abschnitt 3.2 auf Seite 8). Da die Ausbildung einer derartigen Flussdivergenz von zahlreichen Parametern abhängt, ist der Entstehungspunkt von Löchern- und Hügelbildung nicht fest determiniert. Des Weiteren lassen sich Informationen über Driftgeschwindigkeiten und kritische Längeneffekte nur schwer gewinnen. Folglich eignen sich Leiterbahnstrukturen nur bedingt für grundlegende Untersuchungen und können vielmehr eingesetzt werden, um die Lebensdauer und die Aktivierungsenergie für ein gegebenes Materialsystem unter Betriebsbedingungen zu evaluieren. Durch Segmentierung der Leiterbahn werden perfekte Flussdivergenzen generiert, so dass ein definiertes Modellsystem erhalten wird. Um einen Stromfluss bei einer unterbrochenen Leiterbahn garantieren zu können, muss diese auf einer ebenfalls elektrisch leitfähigen Unterlage aufgebracht werden (Abb. 3.2a). Ein solches System wird als *Blech*-Struktur bezeichnet. Der Begriff *Blech*-Experiment bzw. *Blech*-Struktur leitet sich von Elektromigrationsuntersuchungen an Al-Leiterbahnsegmenten auf einer TiN-Unterlage ab, die erstmals 1976 von I.A. Blech [53] vorgestellt wurden. Das Konzept der *Blech*-Strukturen wurde in den letzten Jahrzehnten häufig verwendet, um neben reinem Aluminium [53, 64, 65, 86] auch Aluminiumlegierungen [87], Kupfer [88–90] und Kupferlegierungen [79, 90, 91] zu untersuchen.

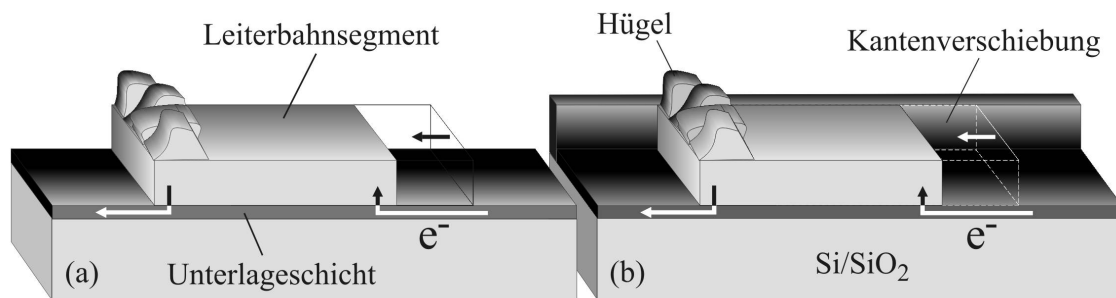


Abb. 3.2: Schematische Darstellung einer belasteten Blech-Struktur in zwei unterschiedlichen Ausführungen: (a) aufliegend (konventionell), (b) vergraben (damascene-Technik)

Der Strom fließt innerhalb der Leiterbahnunterbrechung in der Unterlage und geht beim Erreichen eines Leiterbahnsegmentes in dieses gemäß einer elektrischen Parallelschaltung über. Um im Probenmaterial einen Materialtransport hervorrufen zu können, sind hohe Stromdichten ($\geq 10^6$ A·cm⁻²) erforderlich. Aus diesem Grund sollte das Unterlagesystem einen deutlich höheren elektrischen Widerstand als das Leiterbahnsegment aufweisen. Des Weiteren darf die Unterlage keine Mischbarkeit mit dem Segmentwerkstoff und bei den erforderlichen Belastungen auch keine Elektromigrationseffekte zeigen. Die Ausführung einer *Blech*-Struktur kann auf verschiedenen Wegen erfolgen. In der Vergangenheit wurden hauptsächlich aufliegende Strukturen eingesetzt, wobei das Probensegment nur mit der Unterseite die Unterlage berührt. Aber auch vergrabene Ausführungen in *damascene*¹ oder auch *dual-damascene*-Technik [89, 92] sind bekannt. Bei der *dual-damascene*-Technik erfolgt die Segmentierung über die Vias.

Ist die Stromdichte hinreichend hoch, kann eine Materialdrift an der Kathodenseite als zeitliche Verschiebung der Kante in Richtung Anode beobachtet werden, da kein Material aus der Unterlage nachfließen kann.

¹ vorliegende Arbeit

Auf Grund der freien Oberfläche und der freien Kathodenkante ist die Segmentkante einer konventionellen *Blech*-Struktur als nahezu spannungsfrei anzusehen [48]. Die Kathodenseite eines *Blech*-Segmentes verhält sich somit wie ein bereits vor Strombelastung gebildetes Loch. An der Anodenseite formieren sich gleichzeitig Hügel, da die Atome des Probensegmentes nicht in die Unterlage eindringen können und sich folglich an der Anode ansammeln. Obwohl die *Blech*-Struktur ein geeignetes Modellsystem ist, können zahlreiche Nebeneffekte und Randbedingungen zu Messunsicherheiten führen. Da das Unterlagesystem zumeist nicht nur einen höheren Widerstand, sondern zusätzlich auch einen geringeren Querschnitt als das Leiterbahnsegment besitzt, sind neben der Stromdichte auch der elektrische Leistungsumsatz und damit die Temperatur (*Joule*'sche Erwärmung) innerhalb des Unterlagesystems erhöht. Die *Joule*'sche Erwärmung der Unterlage führt, insbesondere im Bereich der Kanten, aber auch im Segment selbst, zu einem Anstieg der Temperatur. Ohne die genaue Kenntnis dieser Temperaturbeiträge ist eine genaue Bestimmung der Temperatur des Segmentes und folglich auch der Aktivierungsenergien und Driftgeschwindigkeiten nicht möglich. Für die quantitative Analyse der geometrischen Änderungen einer *Blech*-Struktur unter thermoelektrischer Belastung ist ein geometrisch definierter Ausgangszustand unumgänglich, was speziell eine Herausforderung für die Probenpräparation ist. Für die Interpretation der Messergebnisse sind darüber hinaus Kenntnisse zum thermischen Gefügeverhalten, zum Spannungszustand und zum thermomechanischen Verhalten erforderlich. Mit *Blech*-Strukturen können sowohl die *Blech*-Länge bzw. das *Blech*-Produkt als auch Driftgeschwindigkeiten, Entmischungserscheinungen sowie der Einfluss des Gefüges und von Deckschichten auf das Elektromigrationsverhalten untersucht werden. In der Praxis können jedoch häufig nicht alle Möglichkeiten ausgeschöpft werden, da hierfür die experimentellen Parameter hinreichend determiniert sein müssen (z.B. Temperatur).

Prinzipiell können in einem Versuch mehrere Segmente in Reihe geschaltet sein, wobei die entsprechenden Segmentlängen gleich oder auch unterschiedlich ausfallen können. In jedem Fall ist die Segmentlänge so zu wählen, dass diese größer als die *Blech*-Länge ist. Im umgekehrten Fall würden keine Kantenbewegungen bzw. Elektromigrationseffekte beobachtbar sein. Da diese kritische Länge zumeist nicht bekannt ist, ist es vorteilhaft, die Längen der Segmente in einem angemessenen Bereich zu variieren.

3.3 Thermomechanische Eigenschaften dünner Schichten

3.3.1 Schichtspannungen

Dünne Schichten, die auf einem Substrat anhaften, stehen zumeist unter mechanischen Spannungen [93], wobei diese, entsprechend ihrer Ursache, in zwei Arten unterteilt werden können:

1. intrinsische Spannungen [94, 95]

- Epitaxie- und Koaleszenzspannungen
- Spannungen, die durch Volumenänderungen entstehen (z.B. durch Materialverdichtung infolge von Leerstellenvernichtung oder Kornwachstum)

2. externe Lastspannungen infolge einer Zwangsdehnung durch das Substrat [93]

- thermische Spannungen
- Biegespannungen

Können die Spannungskomponenten in Normalenrichtung zur Schichtoberfläche weitgehend abgebaut werden, so liegt in einer homogenen ausgedehnten Schicht ein biaxialer Spannungszustand vor, der mit dem *Hooke'schen* Gesetz [96] beschrieben werden kann:

$$\sigma_{ij} = \sum_k \sum_l c_{ijkl} \varepsilon_{kl} \longrightarrow \sigma_f = \frac{E_f}{1 - \nu_f} \cdot \varepsilon = M_f \cdot \varepsilon \longrightarrow \dot{\sigma}_f = M_f \cdot \dot{\varepsilon}. \quad (3.9)$$

Hierbei ist σ_f die Schichtspannung, $\frac{E_f}{1 - \nu_f} = M_f$ der biaxiale Elastizitätsmodul des Schichtmaterials (gilt für elastisch isotrope untexturierte Materialien) und ε die Dehnung. Jede relative Änderung zwischen der Schicht- und Substratgeometrie wird auf Grund der Dicke des Substrates im Vergleich zur Schicht nahezu vollständig auf diese übertragen. Hauptsächlich Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht (α_f) und Substrat (α_s) führen zu einer Dehnungsdifferenz und folglich zur Ausbildung von thermischen Spannungen σ_{therm} gemäß Gleichung 3.10:

$$\sigma_{therm} = M_f \cdot \int (\alpha_s - \alpha_f) dT = M_f \cdot \int (\Delta\alpha) dT. \quad (3.10)$$

3.3.2 Mechanische Festigkeit dünner Schichten

Dünne Schichten ertragen Spannungen, die über der Fließspannung des entsprechenden Kompaktmaterials liegen können. Ursache sind Geometrieeffekte, wobei die Korngröße und die Schichtdicke wichtige Parameter sind. *Venkatraman* et al. [97] zeigen, dass für dünne Schichten ein der *Hall-Petch*-Beziehung [96] ähnlicher Zusammenhang existiert (Gleichung 3.11).

$$\tau_{krit} \propto \frac{1}{h_f}, \frac{1}{d} \quad (3.11)$$

Die Festigkeit nimmt umgekehrt proportional zur Schichtdicke und zur mittleren Korngröße zu. Um diesen Zusammenhang bei Dünnschichten mathematisch beschreiben zu können, wurden verschiedene Modelle entwickelt, welche die geometrische Behinderung der Versetzungsbewegung erfassen sollen. Randbedingungen sind eine kolumnare Kornstruktur und, dass die Versetzungen nicht in das Substrat bzw. in eine Deckschicht eindringen können. Tabelle 3.1 gibt eine Übersicht über einige der bestehenden Modelle. Eine detaillierte Betrachtung der einzelnen Modelle sowie eine Diskussion der Versetzungsbewegung unter geometrischen Beschränkungen findet sich in den Referenzen [98–102].

Tab. 3.1: Übersicht über die Modelle zur Beschreibung der mechanischen Festigkeit in dünnen Schichten (Legende: „+“ enthalten, „-“ nicht enthalten).

	<i>Murakami</i>	<i>Ronay</i>	<i>Chaudhari</i>	<i>Nix-Thompson</i>	<i>Nix</i>
Referenz	[103]	[104]	[105]	[106]	[107]
1/h-Abhängigkeit	+	+	+	+	+
1/d-Abhängigkeit	-	+	-	+	-
Wechselwirkung mit Substrat und Oberfläche	-	-	-	+	+
Wechselwirkung von Versetzungen	-	+	-	-	+
Ausbildung von Versetzungslinien	+	-	+	+	+

Die beste Übereinstimmung mit dem Experiment liefern das *Nix-Thompson* und das *Nix*-Modell. Das *Nix-Thompson*-Modell geht von der Bildung einer Anpassungsversetzung (Fadenversetzung) aus, die von der Schicht/Substrat-Grenzfläche bis zur Oberfläche reicht und sich bei ihrer Bewegung in der Gleitebene auswölbt. Bei der Bewegung werden Versetzungssegmente an den Grenzflächen (auch Korngrenzen) deponiert. Beim *Nix*-Modell kommen zur Bildung der Anpassungsversetzungen Wechselwirkungsanteile mit anderen Versetzungen, mit der freien Oberfläche bzw. mit Deckschichten und dem Substrat hinzu. Obwohl die Übereinstimmung mit dem Experiment besser ist [98], beschreibt dieses Modell nicht die Abhängigkeit der Festigkeit von der Korngröße.

3.3.3 Spannungsrelaxation in dünnen polykristallinen Schichten

In der Schicht vorhandene bzw. in diese eingebrachte Spannungen werden in Abhängigkeit von der Zeit abgebaut. Hierbei wird die elastische Dehnung teilweise in eine plastische Dehnung umgewandelt (irreversible Längenänderung). Die Gesamtdehnung des Systems bleibt jedoch auf Grund der Substrathaftung unverändert [108]. Der Abbau mechanischer Spannungen in einem Material kann über verschiedene Relaxationsmechanismen erfolgen [103, 109].

Der dominierende Mechanismus ist von der Art und Höhe der Spannung, geometrischen Parametern, Gefügeeigenschaften und der Temperatur abhängig [110]. Für kompakte Materialien können zur Vorhersage des entsprechenden Hauptmechanismus in Abhängigkeit von der mittleren Korngröße, mechanischen Spannungen und der Temperatur die von *Frost* und *Ashby* aufgestellten Verformungsmechanismenarten verwendet werden [111, 112]. Im Wesentlichen existieren folgende Grundmechanismen:

1. Grenzflächendiffusion
2. Volumendiffusion
3. Tieftemperaturplastizität
4. Hochtemperaturplastizität
5. Mechanische Zwillingsbildung.

Die Anwendung der Verformungsmechanismenarten bzw. der Ratengleichungen des Spannungsabbaus ist bei dünnen Schichten als kritisch zu betrachten, da die Spannungsrelaxationsmechanismen anderen Rahmenbedingungen als bei kompakten Materialien unterliegen. Des Weiteren beziehen sich Vorhersagen zum Kriechverhalten kompakter Materialien auf das stationäre Kriechen (sekundäres Kriechen), das bei Dünnschichten auf einem Substrat kaum erreicht wird [98, 113].

Grenzflächendiffusion

Durch Austausch von Leerstellen bzw. Atomen über die Korngrenzen kann eine irreversible Längenänderung (Dehnungsänderung) und folglich ein Abbau mechanischer Spannungen erfolgen [114, 115]. Das für kompakte Materialien aufgestellte Modell des Spannungsabbaus über Korngrenzendiffusion (*Coble*-Kriechen [116], Gleichung 3.12a) wurde von *Gibbs* [117] für den Fall einer dünnen Folie, bei der ein verstärkter Leerstellenaustausch mit der Oberfläche erfolgt (Dickeneffekt), modifiziert (Gleichung 3.12b):

$$(a) \quad \dot{\epsilon}_{KG} = A_{KG} \cdot \frac{\Omega \cdot \sigma_{KG}}{kT d^3} \cdot \delta_{KG} D_{KG} \longrightarrow (b) \quad \dot{\epsilon}_{KG} = A_{KG} \cdot \frac{\Omega \cdot \sigma_{KG}}{kT \cdot h_f \cdot d^2} \cdot \delta_{KG} D_{KG}. \quad (3.12)$$

$\dot{\epsilon}_{KG}$ ist die Dehnrates bei Korngrenzendiffusion, A_{KG} eine Konstante, δ_{KG} die Korngrenzenbreite, Ω das Atomvolumen, σ_{KG} die auf die Korngrenze wirkende Normalspannung, d die mittlere Korngröße, h_f die Schichtdicke, k die *Boltzmann*-Konstante und T die Temperatur. Das *Gibbs*'sche Modell (Gleichung 3.12b) ist für den Fall einer dünnen Schicht auf einem Substrat als kritisch zu betrachten, da der biaxiale Spannungszustand und der Einfluss der Substrathaftung unberücksichtigt bleiben. Die Haftung auf dem Substrat führt unter der Annahme einer geringen bzw. vernachlässigbaren Diffusion in dieser Grenzfläche dazu, dass nicht die gesamte Schichtspannung über Korngrenzendiffusion relaxiert werden kann [118] (Abschnitt 7.1.1 auf Seite 97).

Dieses eingeschränkte Relaxationsvermögen führt in Folge zu Spannungsgradienten nicht nur in Schichtebene, sondern auch in Normalenrichtung zur Oberfläche innerhalb eines Kornes [119]. Eine zusätzliche Beschränkung des Korngrenzendiffusionsmechanismus kann durch das Gefüge hervorgerufen werden. Die zumeist kolumnare Kornstruktur ermöglicht einzig den Materialaustausch zwischen der Oberfläche und Korngrenzen, die senkrecht zu dieser angeordnet sind. Folglich existieren deutlich weniger Quellen und Senken für Leerstellen, wodurch dieser Relaxationsmechanismus verlangsamt wird [120]. Eine bessere Beschreibung des Spannungsabbaus über Korngrenzendiffusion in dünnen Schichten ist mit den Modellen von *Thouless* [121], *Gao et al.* [122, 123] und *Huang et al.* [124, 125] möglich. Das *Huang*-Modell (Gleichung 3.13 für unpassivierte Schichten) basiert nicht nur auf den vorher genannten Betrachtungen, sondern besitzt des Weiteren eine explizite Form für die Beschreibung der zeitlichen Änderung der mechanischen Schichtspannung σ_f durch Korngrenzendiffusion:

$$\sigma_f(t) = \sigma_G + (\sigma_{initial} - \sigma_G) \cdot \frac{8}{\pi^2} \cdot \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \cdot \exp^{-\frac{t}{t_0} \cdot (2 \cdot n + 1)^2} \right) \quad (3.13)$$

$$\text{mit } t_0 = \frac{4kT \cdot h_f^2 \cdot d}{\pi^2 \cdot M_f \cdot \Omega \cdot \delta_{KG} D_{KG}} \cdot \exp^{\frac{Q_{KG}}{kT}}.$$

Hierbei ist σ_G die Gleichgewichtsspannung der Korngrenze, $\sigma_{initial}$ die Ausgangsspannung, t die Relaxationszeit und t_0 eine Zeitkonstante. Da der Austausch von Atomen und Leerstellen zwischen der Oberfläche und den Korngrenzen durch gut haftende Passivierungsschichten gehemmt wird, können Deckschichten gezielt eingesetzt werden, um die Korngrenzendiffusion als Relaxationsmechanismus bei dünnen Schichten zu unterdrücken [126].

Volumendiffusion

Für einen vollständigen Abbau von Schichtspannungen ist ein Mechanismus erforderlich, der eine Spannungsrelaxation im Volumen des Kornes bewirkt. Eine Möglichkeit ist die Diffusion von Leerstellen bzw. Atomen aus dem Korninneren zu Korngrenzen oder zur Oberfläche durch Volumendiffusion. Auf Grund der hohen Aktivierungsenergie gewinnt dieser Mechanismus zumeist erst oberhalb einer homologen Temperatur ($\frac{T}{T_m}$) von 0,5 an Bedeutung. Das von *Herring* [127] für kompakte Materialien aufgestellte Modell (Gleichung 3.14a) wurde, wie im Falle der Korngrenzendiffusion von *Gibbs* [117] (Gleichung 3.14b), an die Charakteristika einer dünnen Folie angepasst:

$$(a) \quad \dot{\epsilon}_V = A_V \cdot \frac{\Omega \cdot \sigma_V}{kT \cdot d^2} \longrightarrow (b) \quad \dot{\epsilon}_V = A_V \cdot \frac{\Omega \cdot \sigma_V}{kT \cdot h_f \cdot d} \quad (3.14)$$

In Abweichung zu Gleichung 3.12 ist hierbei $\dot{\epsilon}_V$ die Dehnrage bei Volumendiffusion, A_V eine Konstante und σ_V die effektive Normalspannung.

Versetzungskriechen

Wie in Abschnitt 3.3.2 ausgeführt, unterliegen Versetzungsbewegungen im Vergleich mit kompakten Werkstoffen in dünnen Schichten anderen Randbedingungen. Allerdings ist allen bisher existierenden Modellen für dünne Schichten gemeinsam, dass keine bzw. nur eine äußerst geringe thermische Aktivierbarkeit vorhanden ist. Folglich können diese Modelle kaum für eine Modellierung von thermischen Spannungsrelaxationsprozessen herangezogen werden. Aus diesem Grund muss die Diskussion auf Basis der Gesetzmäßigkeiten von kompakten Werkstoffen erfolgen.

Bei kompakten Werkstoffen wird das Versetzungskriechen in zwei prinzipielle Bereiche unterteilt: (i) Tieftemperaturplastizität und (ii) Hochtemperaturplastizität. Für die Bewegung von Versetzungen ist eine Scherspannung, die auf das entsprechende Gleitsystem wirkt, verantwortlich (*Schmid'sches Schubspannungsgesetz* [96]). Diese lässt sich global näherungsweise aus den einzelnen Normalspannungskomponenten errechnen [112, 128]:

$$\tau = \left\{ \frac{1}{6} \left[(\sigma_1 - \sigma_2)^2 + (\sigma_2 - \sigma_3)^2 + (\sigma_3 - \sigma_1)^2 \right] \right\}^{\frac{1}{2}}. \quad (3.15)$$

Im Tieftemperaturbereich ist die Verformung bzw. der Spannungsabbau durch Versetzungsgleiten bestimmt, wobei sich die Versetzung ausschließlich in ihrer Gleitebene (enthält den entsprechenden *Burgers*-Vektor) bewegt. Das Gleiten bei Kupfer (kfz) erfolgt auf $\{111\}$ -Ebenen längs der $\langle 110 \rangle$ -Richtung. Die Mobilität der Versetzung kann durch Hindernisse beschränkt sein, die jedoch durch eine entsprechend hohe mechanische Scherspannung bzw. durch eine thermische Aktivierung überwunden werden können. Als Hindernisse fungieren andere Versetzungen, Grenzflächen (z.B. Korngrenzen), Ausscheidungen, im Gitter gelöste Atome sowie das Gitter selbst (Gitterreibung). Das Gleiten einer Versetzung folgt prinzipiell dem von *Orowan* [96] aufgestellten Zusammenhang:

$$\dot{\epsilon} = m_s \cdot N_V \cdot b \cdot \bar{v}, \quad (3.16)$$

wobei die Dehnrates $\dot{\epsilon}$ von der Dichte der beweglichen Versetzungen N_V , dem *Burgers*-Vektor b , der mittleren Geschwindigkeit \bar{v} der Versetzung und von einem Orientierungsfaktor m_s [98] abhängig ist. Die Kinetik des Kriechprozesses hängt entscheidend vom Einfluss der Temperatur und der Spannung auf N_V und \bar{v} ab. Das hindernisbegrenzte Gleiten als bedeutender Mechanismus bei $T < 0,3 \cdot T_m$ kann mit einer Rate-Gleichung beschrieben werden [112]:

$$\dot{\epsilon}_{VG} = A_{VG} \cdot N_V \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_a}{kT}\right) \quad \text{mit} \quad \Delta G_a = Q_{VG} \cdot \left[1 - \left(\frac{\sigma}{\hat{\sigma}}\right)^{n_1}\right]^{n_2}. \quad (3.17)$$

In Gleichung 3.17 ist A_{VG} eine Konstante, ΔG_a die freie Aktivierungsenthalpie, Q_{VG} die Aktivierungsenergie für die Hindernisüberwindung ohne Spannungseinfluss, σ die für das Gleitsystem relevante Spannung und $\hat{\sigma}$ die notwendige Spannung, um eine Versetzung ohne thermische Aktivierung zum Gleiten zu bringen. Die Variablen n_1 und n_2 variieren in Abhängigkeit von der Hindernisstärke. Eine weitere Beschreibungsmöglichkeit existiert über das Aktivierungsvolumen $\Delta V_a = -\frac{\partial(\Delta G_a)}{\partial \tau}|_T$, das die Spannungsempfindlichkeit der freien Aktivierungsenthalpie ausdrückt [129].

Für das Versetzungsgleiten existiert bei dünnen Schichten eine athermische Komponente der Festigkeit, zu der u.a. die Bildung von Anpassungsversetzungen sowie weitreichende Spannungsfelder von Grenzflächenversetzungen zählen. Kurzreichweitige Spannungsfelder kreuzender Wald- und Grenzflächenversetzungen sowie die Gitterreibung können hingegen thermisch aktiviert werden. Bei Temperaturen von $T > 0,3 \dots 0,4 \cdot T_m$ ändert sich der Zusammenhang zwischen Dehnrate und angelegter Spannung zu $\dot{\epsilon} \propto \tau^n$, was als Potenzgesetzkriechen bezeichnet wird und mehrere Einzelmechanismen umfasst [112]:

1. thermisch aktiviertes Gleiten
2. thermisch aktiviertes Gleiten und Klettern
3. *Harper-Dorn*-Kriechen
4. Versagen des Potenzgesetzkriechens

Die hinzugewonnene Freiheit des Kletterns, bei dem die Versetzungen ihre Gleitebene verlassen, ist von großer Bedeutung für das plastische Verhalten, da hierbei lokale Hindernisse umgangen werden können. Das Klettern kann durch Diffusion von Leerstellen und Atomen im Versetzungskern D_c bzw. im Kristallvolumen D_V erfolgen, was zu einer effektiven Diffusivität D_{eff} führt [112]:

$$D_{eff} = D_V \cdot \left[1 + \frac{20 \cdot \delta_{KG}^2}{b^2} \cdot \left(\frac{\tau}{G} \right)^2 \cdot \frac{D_c}{D_V} \right] \quad (3.18)$$

Ausgehend von den spezifischen physikalischen Gegebenheiten dünner Schichten ist die Anwendung des Potenzgesetzkriechens kritisch zu diskutieren, da vielmehr angenommen werden kann, dass kein deutlicher Unterschied zwischen Tief- und Hochtemperaturkriechen existiert. Die in dünnen Schichten vorliegenden Hindernisse sollten wahrscheinlich nicht durch Klettern überwunden werden können. Des Weiteren setzt die Anwendung des Potenzgesetzkriechens eine stabile Versetzungsstruktur („steady state“) voraus, die bei dünnen Schichten auf einem Substrat nicht angenommen werden darf. Diese stellt sich erst bei konstanter Spannung und bei Dehnungen von mehreren Prozent ein [98].

Mechanische Zwillingsbildung

Mechanische Spannungen können durch Zwillingsbildung, als eine Variation des Versetzungsgleitens (Bewegung einer Partialversetzung), abgebaut werden [112]. Durch die Deformation wird eine lokale Änderung der kristallographischen Orientierung erzielt [128]. Da die Kinetik des Prozesses von der Partialversetzungsbildung und nicht von deren Ausbreitung abhängt, kann die Zwillingsbildung durch eine entsprechende Rate-Gleichung beschrieben werden:

$$\dot{\epsilon}_z = A_z \cdot \exp \cdot \left[-\frac{Q_z}{kT} \cdot \left(1 - \frac{\tau}{\hat{\tau}_N(T)} \right) \right]. \quad (3.19)$$

Hierbei ist Q_z die Aktivierungsenergie, um einen Zwilling ohne eine externe Spannung zu bilden, τ die wirkende Scherspannung und $\hat{\tau}_N$ die notwendige Spannung, um einen Zwilling ohne thermische Aktivierung zu erzeugen. Der Schervorgang erfolgt symmetrisch, wobei in Bezug auf einen undeformierten Bereich ein symmetrisches Spiegelbild erzeugt wird. Die Symmetrie- bzw. Zwillings Ebene ist vom Kristallsystem abhängig und entspricht für kfz-Materialien (Cu, Ag) der $\{111\}$ -Ebene. Die Bildung von Zwillingen ist mit der Stapelfehlerenergie verknüpft und wird sowohl für Silber als auch für Kupfer beobachtet [128], obwohl im Allgemeinen die Zwillingsbildung bei kfz-Metallen nicht von großer Bedeutung ist [112]. In den meisten Fällen sind Zwillinge in diesen Werkstoffen auf eine vorhergehende Wärmebehandlung zurückzuführen. Die Zeit zum Ausbilden einer Zwillingslamelle liegt in der Größenordnung von Mikrosekunden, weshalb mechanische Zwillingsbildung zumeist bei hohen schnellen Belastungen unter tiefen Temperaturen beobachtet wird [128]. Zwillingsgrenzen können des Weiteren als Hindernis für gleitende Versetzungen wirken und folglich zu einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften beitragen [130]. Eine Art des Spannungsabbaus, der von Müllner et al. [131] bei TEM-Untersuchungen beobachtet wurde, ist die thermisch aktivierte Auflösung von Grenzflächenversetzungen durch Aufspreizung des Versetzungskerns oder durch Eindringen in das angrenzende Substrat, verknüpft mit der dortigen Auslöschung. Durch diesen Mechanismus verschwinden die kurzreichweitigen Spannungsfelder. Folglich werden die Versetzungswechselwirkungen untereinander verringert, was zu einer Entfestigung führt.

Einfluss von Legierungselementen auf die Spannungsrelaxation

Eine signifikante Festigkeitssteigerung kann durch Legierungsbildung erreicht werden [96]. Im Matrixgitter gelöste Atome stellen schwache Hindernisse für gleitende Versetzungen dar und erzeugen folglich eine Art Reibungswiderstand, der zu einer höheren Festigkeit führt und den Wert $\hat{\sigma}$ in Gleichung 3.17 erhöht (Mischkristallhärtung). Die Versetzungen können durch (i) paraelastische (Gitterparameter-Effekt), (ii) dielastische (Schubmodul-Effekt) und (iii) chemische Wechselwirkung (*Suzuki*-Effekt) in ihrer Bewegung behindert werden. Des Weiteren ergibt sich auf Grund unterschiedlicher Diffusivitäten zwischen den Matrixatomen D_M und dem Legierungselement D_X eine veränderte mittlere Gesamtdiffusivität D_{eff} entsprechend der atomaren Anteile x_M bzw. x_X . Die Änderung der Diffusivität erlangt speziell beim Versetzungsklettern oder beim Spannungsabbau durch Korngrenzen- bzw. Volumendiffusion an Bedeutung [112]:

$$D_{eff} = \frac{D_M \cdot D_X}{D_M \cdot x_X + D_X \cdot x_M} \quad (3.20)$$

Eine effektive Blockade der Versetzungsbewegung ist durch verteilte Partikel einer zweiten Phase möglich (Dispersionshärtung), wobei Versetzungen diese nicht durchschneiden, sondern sich zwischen den Teilchen auswölben. Die Wirkung hängt von der Teilchengröße und dem mittleren Teilchenabstand ab. Auch Ausscheidungen tragen zu einer Festigkeitssteigerung bei. Entscheidend ist hierbei die Art der Grenzfläche zur umgebenden Matrix, die (i) kohärent (ii) semi-kohärent oder (iii) inkohärent ausgebildet sein kann. Durch inkohärente Phasengrenzen kann die größte Festigkeitssteigerung erzielt werden, da sich diese gegenüber Versetzungen wie Korngrenzen verhalten und folglich starke Hindernisse darstellen [96], die nur durch den *Orowan*-Mechanismus [96] umgangen werden können.

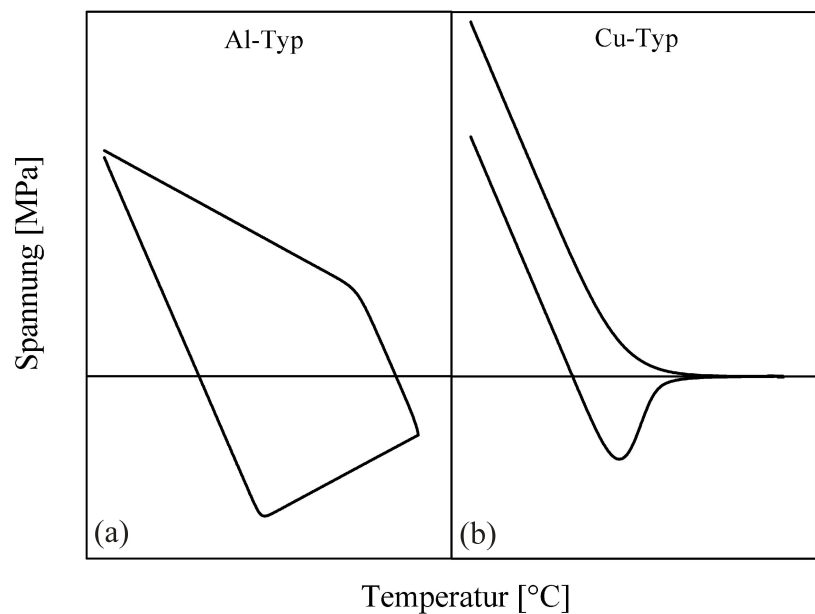
3.3.4 Thermische Spannungshysterese/thermisches Zyklieren

Auf Grund der Haftung der Schicht auf einem Substrat ist eine spannungskontrollierte Versuchsführung zur Untersuchung des thermomechanischen Verhaltens dünner Schichten kaum möglich. Deshalb erfolgen diese Analysen indirekt. Die Erzeugung von thermischen Spannungen durch Änderung der Temperatur wird gezielt verwendet, um das Spannungs-Temperaturverhalten eines Schichtmaterials zu charakterisieren, was zumeist durch mehrfaches definiertes Aufheizen und Abkühlen (thermisches Zyklieren) [98] erfolgt. Allerdings ändern sich hierbei permanent sowohl die Spannung als auch die Temperatur. In Abhängigkeit vom Spannungszustand, dem Schichtmaterial, dem Gefüge sowie von der Temperatur werden thermisch induzierte Spannungen und intrinsische Spannungen durch Spannungsrelaxationsmechanismen abgebaut. Mit eingeschobenen isothermen Relaxationsexperimenten können Kriechmechanismen bei konstanter Temperatur, allerdings bei sich ändernder Spannung, untersucht werden. Im Ergebnis wird eine Spannungshystereseurve gewonnen, die Rückschlüsse auf spannungsabbauende Mechanismen und Änderungen des Schichtgefüges zulässt. Wird die thermische Spannung vom Schichtsystem elastisch ertragen, verhalten sich Temperatur und Schichtspannung linear zueinander (thermoelastische Gerade). Die Hystereseurve lässt sich allgemein mit Gleichung 3.21 beschreiben:

$$\sigma_f(T) = \sigma_{initial} + \sigma_{therm} - \sigma_{relax} = \sigma_{initial} + M \cdot \left(\int (\Delta\alpha) dT - \int \dot{\epsilon}(T, \sigma_f) dt \right) \quad (3.21)$$

Hierbei ist $\sigma_{initial}$ die Ausgangsspannung (intrinsische Spannungen), σ_{therm} die thermische Spannung, σ_{relax} der Anteil der plastisch abgebauten (relaxierten) Spannung und $\dot{\epsilon}$ die Summe der wirk-samen Spannungsrelaxationsmechanismen. Für die Form der Hystereseurve definierte Weiss [132] zwei prinzipielle Grundtypen: den Al-Typ [133] und den Cu-Typ [99], mit denen das Verhalten von Al sowie von passivierten und unpassivierten Cu-Schichten beschrieben werden kann (Abb. 3.3).

Abb. 3.3: Grundtypen von Formen für Hysteresekurven von Aluminium (a) und unpassivierten Kupferschichten (b).



3.3.5 Modellierung von Schichtspannungen

In der Literatur wurden zahlreiche Versuche vorgestellt, um das thermomechanische Schichtverhalten zu modellieren [98, 99, 108, 132, 134, 135]. Alle Modelle basieren auf den für kompakte Werkstoffe aufgestellten Gleichungen für die Verformungsmechanismen [112], wobei mit Hilfe zahlreicher Modifikationen eine hinreichende Beschreibung des thermomechanischen Verhaltens erzielt werden sollte. Derartige Modifikationen sind z.B. die Einbeziehung eines symmetrischen biaxialen Spannungszustandes [108], die Beschränkung der Korngrenzendiffusion durch die Substrathaftung [99, 132] oder auch der Versuch der Einbindung von experimentell bestimmten Versetzungsdichten [99]. Eine umfassende Modellierung, die einerseits die Schichtdicken und Korngrößenabhängigkeit, andererseits aber auch das zeitliche thermomechanische Schichtverhalten charakterisiert ist noch nicht vorhanden. Ursache dafür ist, dass die wirkenden Mechanismen in dünnen Schichten bisher weder hinreichend identifiziert noch mathematisch beschrieben wurden.

3.4 Reine Kupferschichten

3.4.1 Herstellung

Die Präparation dünner Kupferschichten erfolgt mit PVD-, ECD-, EL-ECD- und CVD-Technologien, wobei die Darstellung im Rahmen dieser Arbeit überwiegend auf den Anwendungsbereich der Mikroelektronik beschränkt bleibt. Für die Erzeugung einer Cu-Leiterbahnarchitektur mit der sog. *damascene*-Technik [136] wird in der Mikroelektronik die elektrochemische Abscheidung eingesetzt (Galvanotechnik bzw. ECD, [137, 138]). Hierbei wird an zwei Elektroden, die in eine kupferionenhaltige Elektrolytlösung eintauchen, eine äußere Spannung angelegt, wodurch sich die elektrochemischen Gleichgewichtspotentiale verschieben. An der Kathode können hierbei Metallionen zu Metallatomen reduziert werden. Die hohen Abscheideraten, der im Vergleich zu Vakuumbeschichtungen geringere technologische Aufwand und die Variationsbreite der Beschichtungsparameter (und damit der Schichteigenschaften) begründen den Einsatz dieser Technik. Der elektrochemische Abscheidungsprozess kann entweder über den Strom oder über das Elektrodenpotential geregelt werden. In der Praxis wird zumeist die Stromregelung bevorzugt, da hierbei die Reaktionsgeschwindigkeit konstant ist (zeitliche Potentialänderung). Prinzipiell stehen alkalisch-cyanidische und schwefelsaure Kupferelektrolyte für eine Kupferabscheidung zur Verfügung [139]. In cyanidischen Elektrolytbädern erfolgt die Abscheidung mit einwertigen ($\text{Cu}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$) und in schwefelsauren Bädern mit zweiwertigen Kupferionen ($\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$). Für mikrotechnologische Anwendungen wird nahezu ausschließlich die schwefelsaure Abscheidung eingesetzt. Einerseits ist dies in Umweltschutzaspekten, andererseits aber auch in den spezifischen Eigenschaften der jeweiligen Metallniederschläge begründet. Schwefelsaure Elektrolyte besitzen nicht nur eine gute Mikro- und Makrostreufähigkeit [139], sondern die entstehenden Schichten zeichnen sich hauptsächlich durch eine hohe Reinheit und somit durch eine entsprechend hohe elektrische Leitfähigkeit aus. Die Mitabscheidung von Fremdmetallen, wie z.B. Fe, Ni, Pb und Zn, deren Existenz nach DIN 50972 in der Basischemikalie $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ zulässig ist, kann auf Grund der hinreichend großen Unterschiede in den elektrochemischen Potentialen im Vergleich zum edlen Kupfer nahezu ausgeschlossen werden [140]. Durch Zugabe von Additiven können Schichteigenschaften und Schichtwachstum (z.B. Rauheit, Korngröße) gemäß den Anforderungen gezielt modifiziert werden.

Das porenfreie Füllen von Gräben mit großen Aspektverhältnissen (Tiefe zu Breite-Verhältnis) bzw. von Via-Strukturen ist möglich und von elementarer Bedeutung für die Mikroelektronik („super-filling“- oder „bottom-up fill“-Effekte [141, 142]). Für schwefelsaure Elektrolyte sind eine Vielzahl von zumeist organischen Substanzgruppen als Zusätze bekannt [139, 143–146]:

- Polypropylenglykol- und Polyethylenglykolverbindungen (PEG)
- Polyvinylalkohole und polymere Phenazoniumverbindungen
- Derivate des Thiosemicarbazids, Thioharnstoffs, Thiohydantoins und der Dithiocarbaminsäure
- organische Phosphor- und Schwefelverbindungen
- organische Farbstoffe wie Janusgrün B (JGB), Kristallviolett
- Chlorionen.

Entscheidend für die Qualität der Abscheidung ist das ausgewogene Zusammenspiel der einzelnen Additivkomponenten während des Beschichtungsprozesses. Es existieren verschiedene, auf den jeweiligen Anwendungsfall abgestimmte, kommerzielle Additivmischungen, wobei allerdings die genaue Zusammensetzung oft nicht bekannt ist. Prinzipiell bestehen Additivkompositionen, speziell für das Füllen von Grabenstrukturen, zumeist aus zwei funktionalen Substanzgruppen: Wachstumsförderer und Wachstumshemmer. Diese bestehen z.B. aus einem Substanzgemisch wie sodium-3-mercapto-1-propane-sulfonat-Säure (MPS, $\text{C}_3\text{H}_7\text{NaO}_3\text{S}_2$) bzw. bis(sodium-3-sulfopropyl)disulfid (SPS, $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Na}_2\text{O}_6\text{S}_4$), PEG, Janusgrün B (JGB, $\text{C}_{30}\text{H}_{31}\text{ClN}_6$) und Chlorionen (Cl^-) [143, 147–150]. Während PEG und JGB zu den Wachstumshemmern zählen, gehören MPS und SPS zu den Wachstumsförderern. Deren Wirkung drückt sich elektrochemisch in Polarisations- bzw. Depolarisationseffekten aus [151]. PEG formt, z.B. bei Anwesenheit von Chlor, eine geordnete Struktur auf der Kupferoberfläche und blockiert die Wachstumskanten für die Anlagerung der Kupferionen [152, 153]. SPS bzw. MPS reagieren mit Cu^{2+} -Ionen unter Bildung eines Cu(I)-Thiolat-Komplexes. Der wachstumsfördernde Effekt entsteht durch Anreicherung dieser Komplexe bzw. deren Endprodukte im Bereich der Grabenböden (transportkinetische Effekte [154]). Aus diesem Grund ist die Wirkung von SPS bzw. MPS bei ebenen Strukturen und ganzflächigen Beschichtungen gering [146]. Für eine reproduzierbare Beschichtung sind des Weiteren auch Alterungseffekte des Elektrolyten (zumeist Degeneration der Additive) zu berücksichtigen [139, 155, 156].

Die ECD benötigt in ihrer Initialphase eine hinreichend leitfähige Oberfläche. Zu diesem Zweck wird auf das Substrat bzw. auf die Cu-Diffusionsbarriereschicht eine dünne Kupferschicht (Keimschicht) aufgebracht. Die Erzeugung der Keimschicht, aber auch sonstiger Kupferschichten, kann durch PVD (Magnetronspuiten, Elektronenstrahlverdampfung) [98, 99, 157, 158], CVD [159–161] oder auch durch chemische bzw. außenstromlose Abscheidung (EL-ECD: außenstromlose Abscheidung) [162–164] erfolgen. Auch wenn der Bereich der EL-ECD-Beschichtung bis jetzt am wenigsten etabliert erscheint, sind in zunehmendem Maße Entwicklungsaktivitäten auf diesem Gebiet für mikrotechnologische Anwendungen zu beobachten [165], da diese Methode weder ein Vakuum noch eine leitfähige Oberfläche erfordert.

Die Gefüge- und Oberflächeneigenschaften der Kupferkeimschicht (z.B. Leitfähigkeit, Textur, Oberflächenreinheit) beeinflussen das Wachstum bzw. die Eigenschaften der nachfolgend elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschicht [166–169]. Von elementarer Bedeutung für das entstehende Schichtgefüge ist die Kinetik des Schichtwachstums während der Abscheidung. In Abhängigkeit von der Beschichtungstechnologie und ausgewählten Prozessparametern wurden zahlreiche Wachstumsuntersuchungen und -modelle für dünne Schichten durchgeführt bzw. entwickelt [170–177]. Allerdings existiert noch kein allgemein gültiges geschlossenes Modell, welches das Schichtwachstum sowohl unter thermodynamischen Gesichtspunkten (z.B. unter Einbeziehung von Ober- und Grenzflächenenergien) als auch unter Betrachtung kinetischer Effekte (z.B. ad-Atommobilität, Stofftransport an die Oberfläche) und unter Einbeziehung von Realstruktureigenschaften (z.B. Oberflächendefekte, FremdadSORBATE) beschreiben kann. Ein wesentliches Problem derartiger Modelle ist es, die durch das Schichtwachstum hervorgerufene kontinuierliche Änderung der Parameter zu charakterisieren. Einen Überblick über das Schichtwachstum an der Kathode bei elektrochemischen Metall-Abscheidungen gibt Referenz [173].

3.4.2 Gefüge- und Strukturcharakteristika

Die Darstellung der Gefüge- und Strukturcharakteristika ist im Wesentlichen auf den Fall der elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten beschränkt. Nach der Abscheidung zeichnen sich ECD-Kupferschichten durch ein feinkörniges Gefüge aus, wobei die mittleren Korngrößen direkt nach der Abscheidung typischerweise ca. 50 nm bis 200 nm betragen [178–181]. Während der Abscheidung werden auch Verunreinigungen in die Schichten eingebracht, wobei chemische Analysen H, O, C, S und Cl in den Schichten nachweisen [143, 182, 183]. Als Quelle von Verunreinigungen gelten die elektrolytischen Additive (Abschnitt 6.5 auf Seite 84).

Bei elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten kann nach der Abscheidung eine Änderung der Gefügeeigenschaften beobachtet werden, in deren Folge ein signifikant grobkörnigeres Gefüge entsteht. In der Literatur ist dieser Effekt als Raumtemperaturrekristallisation oder auch unter dem Begriff „self-annealing“ bekannt [184–186]. Die Umwandlungszeiten des Gefüges auf Grund dieses Effektes reichen von wenigen Stunden bis hin zu Tagen oder sogar Monaten. Neben einer Veränderung der Kornmorphologie wird gleichzeitig auch eine Reduzierung bzw. Umverteilung von Verunreinigungen sowie eine Verringerung der Defektdichten und eine Vergrößerung der Oberflächenrauheit in der Literatur beschrieben [168, 182, 184, 186, 187]. An diese Gefügeänderungen geknüpft, wird des Weiteren eine Verringerung des elektrischen Widerstandes um typischerweise 10% bis 30% auf ca. $1,7 \mu\Omega\text{cm}$ bis $1,8 \mu\Omega\text{cm}$ [188] beobachtet. Auch die Verringerung von Druck bzw. der Aufbau von Zugspannungen durch Materialverdichtung, z.B. durch Leerstellenvernichtung, kann nachgewiesen werden [178]. Untersuchungen belegen, dass das „self-annealing“ prinzipiell in zwei Teilen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten abläuft [189]. Zuerst wird die Rekristallisation ausgehend von der Oberfläche zum Substrat beobachtet. Die laterale Rekristallisation (abnormes Kornwachstum, [179]) erfolgt über größere Zeiträume, wobei sich große Körner unter Aufzehrung der feinkörnigen Matrix formieren (Abb. 3.4a). Im Übergangsstadium der Umwandlung existiert somit eine bimodale Korngrößenverteilung. Nach abgeschlossenem „self-annealing“ betragen die mittleren Korngrößen typischerweise $1 \mu\text{m}$ bis $10 \mu\text{m}$ und weisen eine hohe Dichte an kristallographischen Zwillingen auf (Abb. 3.4b). Die Ursache des „self-annealing“-Effektes wurde bisher nicht vollständig geklärt.

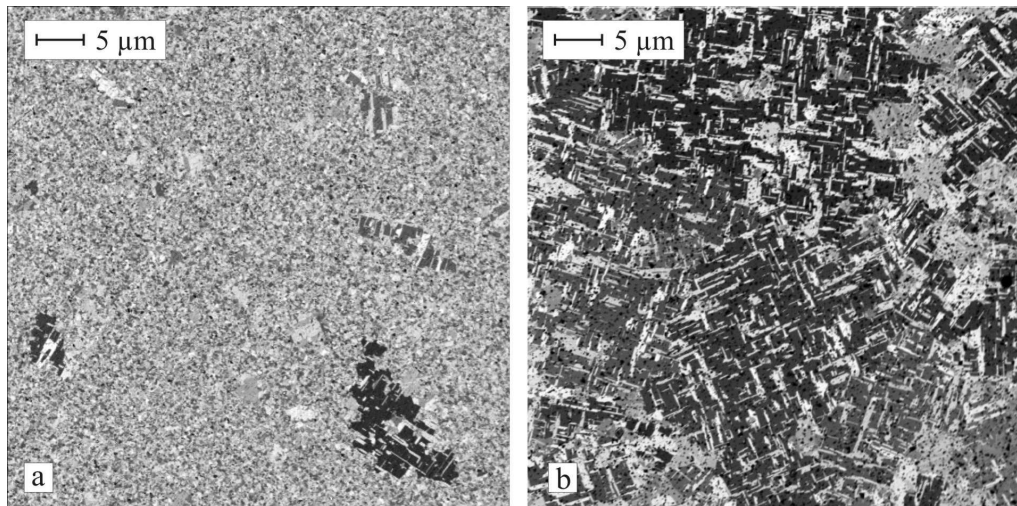


Abb. 3.4: Gefüge einer elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschicht im Ausgangsstadium (a) mit bimodaler Korngrößenverteilung und nach abgeschlossenem „self-annealing“ (b).

Diskutiert werden in der Literatur sowohl die hohen Versetzungsdichten nach der Abscheidung, der Abbau von intrinsischen Spannungen, die Umverteilung von Verunreinigungen oder die Reduzierung der Oberflächenenergie [181, 182, 190]. Die Kinetik bzw. das Zeitregime wird durch die Beschichtungsparameter, die Schichtdicke, die Art und den Einbau (insbesondere Wechselwirkung mit den Korngrenzen) von elektrolytischen Additivkomponenten sowie selbst vom Unterlagematerial (z.B. elektrischer Widerstand, kristallographische Texur) bestimmt [167, 179, 191–193]. Mit abnehmender Schichtdicke verlängert sich die Umwandlungsdauer. Additivfrei abgeschiedene Schichten zeigen den „self-annealing“-Effekt zumeist erst nach Monaten. Durch Elektrolytzusätze vollzieht sich die Umwandlung in kürzeren Zeiten, obwohl zu hohe Konzentrationen das Auftreten auch unterbinden können [194]. Magnetrongesputterte Kupferschichten zeigen typischerweise ein normales Kornwachstum (kein „self-annealing“), da die Beschichtung im Vergleich mit Raumtemperatur zumeist bei erhöhten Temperaturen (100 °C bis 200 °C) erfolgt und auch der Beschuss mit energiereichen Teilchen ein Kornwachstum bereits während der Abscheidung fördert [195, 196]. Wie kompaktes Kupfer zeigen auch reine Kupferschichten eine Zwillingsbildung, die sich beim Schichtwachstum oder Kornwachstum [197–199] ausbilden. Elektrochemisch abgeschiedene Kupferschichten besitzen im Allgemeinen eine ausgeprägte {111}-Fasertextur [200–202]. Die Fasertexturschärfe hängt mit der Wahl des Unterlagesystems, aber auch mit den Beschichtungsbedingungen (z.B. Art und Komposition der Additive) zusammen [203, 204]. Je nach Ausprägung der Textur nach der Beschichtung (Ausgangszustand) kann durch den „self-annealing“-Effekt eine Verstärkung (bei geringerer Ausprägung) bzw. eine Abschwächung der Textur auftreten. *Ling* et al. [200] wiesen darauf hin, dass eine Abschwächung der {111}-Texturschärfe auf die ausgeprägte Zwillingsbildung in den Körnern zurückgeführt werden kann. Auch nach einer Wärmebehandlung bleibt die Fasertextur erhalten, obwohl z.T. noch andere Texturkomponenten beobachtet werden können [205]. Ein Problem bei Kupfer ist die Oxidation der äußeren Grenzflächen, was bereits bei einer Wärmebehandlung an Luft bei Temperaturen unter 200 °C beobachtet werden kann [206, 207]. Die Änderung elektrischer und mechanischer Eigenschaften ist mit einer Oxidation verknüpft.

Im Gegensatz zu Aluminium ist die Oxidationsrate höher und die sich ausbildende Oxidschicht besitzt keine passivierende Wirkung gegen eine weitere Oxidation. Im System Cu-O sind insbesondere die Phasen CuO und Cu₂O von Bedeutung [208]. Bevorzugt für die Oxidation werden die {111}- und {100}-Ebenen, wobei die {100}-Ebenen die höchste Oxidationsrate besitzen [206]. Der Einbau von Sauerstoff in das Kupferschichtgefüge erfolgt nicht nur an der Oberfläche, sondern auch bereits während der Schichtabscheidung.

3.4.3 Thermomechanisches Verhalten

In der Literatur sind Untersuchungen zum thermomechanischen Verhalten einzig an PVD-Kupferschichten bekannt [98, 99, 126, 209, 210]. Die Untersuchungen umfassen das Spannungs-temperaturverhalten über mehrere Temperaturzyklen, die Analyse des zeitlichen isothermen Spannungsabbaus sowie Untersuchungen zu Einflüssen von Deckschichten und Schichtdickeneffekten. Begleitet werden die Untersuchungen zumeist von einer Charakterisierung des Gefüges sowie durch die mathematische Beschreibung des Schichtverhaltens. Die Analysen erfolgten unter Verwendung der Substratkrümmungsmethode oder mit XRD.

Spannungs-Temperatur-Zyklus (unpassivierte Schichten)

Spannungs-Temperatur-Zyklen stellen die häufigste Untersuchungsmethodik dar und werden oft bis zu Maximaltemperaturen von 400 °C bis 600 °C durchgeführt. Ist zuvor keine Temperung der Schicht erfolgt, vollzieht sich im Allgemeinen innerhalb des ersten Zyklus eine Gefügeentwicklung, bei der eine Beeinflussung der Schichtspannung durch Materialverdichtungsprozesse (Kornwachstum, Leerstellenvernichtung) auftritt [98, 99]. Im zweiten Zyklus ist das Gefüge zumeist soweit thermodynamisch stabilisiert, dass die Spannungsentwicklung einzig von Spannungsrelaxationsmechanismen bestimmt wird. Beim Aufheizen des Schicht-Substratverbundes wird die elastisch gespeicherte Zugspannung durch die thermische Ausdehnung abgebaut, was in einer linearen Spannungs-Temperatur-Beziehung mit dem Anstieg $M_f \cdot \Delta\alpha$ resultiert. Diese thermoelastische Gerade wird bis zu Temperaturen von 140 °C beim Aufheizen beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit der thermischen Ausdehnungskoeffizienten und des Elastizitätsmoduls [211] beeinflusst im Allgemeinen die Linearität. Bei einer Kupferschicht auf einem Siliziumsubstrat wird jedoch im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 500 °C annähernd eine Gerade erhalten, da sich beide Einflüsse nahezu vollständig kompensieren [98]. In Abhängigkeit der Temperatur wird im Druckspannungsbereich ein signifikantes Abknicken in Richtung des spannungsfreien Zustandes bei ca. 100 °C bis 140 °C beobachtet [209]. Die maximale Druckspannung beträgt bei unpassivierten Kupferschichten bis zu -100 MPa und tritt zwischen 180 °C und 220 °C auf [99, 209], wobei die Höhe des Druckspannungsmaximums mit der Ausbildung bzw. der Existenz einer Oxidschicht in Verbindung gebracht werden kann [113]. Bei unpassivierten Schichten wird bei Temperaturen > 350 °C keine signifikante Reduktion der Spannung beobachtet, sondern es stellt sich über einen großen Temperaturbereich hinweg (bis nahezu 500 °C) ein Druckspannungsplateau ein [99]. Das rasche Abweichen vom linearen thermoelastischen Verhalten, das Druckspannungsplateau sowie die generell beobachtete Asymmetrie der Spannungs-Temperaturkurve wurden sowohl von *Keller* [99] als auch von *Weihnacht* [98, 212] mit einem dem *Bauschinger*-Effekt vergleichbaren Versetzungsmechanismus [213] begründet.

Schichtdickeneffekte

Die Kupferschichtdicke wurde in der Literatur meist von 0,3 μm bis 1,0 μm variiert. Der umgekehrt proportionale Zusammenhang zwischen der Festigkeit und der Schichtdicke konnte sowohl für passivierte als auch für unpassivierte Kupferschichten anhand von Substratkrümmungsmessungen gefunden werden [99, 214]. Röntgenographisch wurde diese Abhängigkeit jedoch nicht eindeutig detektiert [210].

Gefügeeinflüsse

Die Morphologie des Cu-Gefüges beeinflusst das thermomechanische Verhalten durch Änderung mechanischer Eigenschaften und der Kinetik von Spannungsrelaxationsmechanismen. Bedeutende Gefügeeigenschaften sind z.B. Korngröße, Textur, Grenzflächenbeschaffenheiten sowie Art und Ort von Verunreinigungen. Kupfer weist eine ausgeprägte Anisotropie in seinen mechanischen Eigenschaften auf (z.B. Elastizitätsmodul), wodurch beim Vorliegen einer Fasertextur eine Änderung des Anstieges der thermoelastischen Gerade von $-2,0 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ [99] auf $-3,6 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ beobachtet werden kann [209]. Auf Grund dieser Anisotropie existieren verschiedene Spannungen in Körnern mit unterschiedlicher Orientierung im Schichtgefüge. Untersuchungen zeigen, dass diese Spannungen von Deckschichten, vom Heizregime und von der Schichtdicke abhängen [210]. Der thermoelastische Anstieg wird darüber hinaus durch den thermodynamischen Gefügezustand beeinflusst. So bestimmte *Weihnacht* [98] für eine 1 μm dicke Kupferschicht im ersten Spannungs-Temperatur-Zyklus einen Anstieg von $-1,6 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ und im zweiten Zyklus einen Anstieg von $-2,1 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$.

Einfluss von Deckschichten

Kupferschichten mit ungenügend haftenden Deckschichten verhalten sich bis auf einen Druckspannungsanstieg am Ende der Heizphase nahezu identisch wie Schichten ohne eine derartige Deckschicht [99, 214]. Durch gut haftende Deckschichten werden speziell im Bereich des Spannungsplateaus deutlich höhere Spannungswerte erzielt. Die Spannungshysterese wird im Allgemeinen vergrößert und die Kurvenform nähert sich dem Al-Typ (Abb. 3.3 auf Seite 23) an [132]. Die Änderung der Spannungsrelaxation kann im Wesentlichen der Hemmung der Oberflächen- und folglich der Korngrenzendiffusion zugeschrieben werden [215]. Des Weiteren ändert sich die Art der Versetzungsbewegung. *Gan et al.* [215] konnten nachweisen, dass die Diffusivität in einer Cu-SiN-Grenzfläche deutlich geringer ausfällt als die Diffusion in der Korngrenze. Deckschichten können die mechanischen Eigenschaften auch indirekt durch Änderung der Korngröße oder der Textur beeinflussen [214].

Isotherme Relaxationsexperimente/Relaxationsmechanismen

Isotherme Relaxationsexperimente wurden zumeist einzig im Bereich der thermoelastischen Gerade durchgeführt, z.B. bei Temperaturen zwischen 40 °C und 200 °C [98, 113, 132]. *Keller* [99] diskutiert Versetzungsprozesse (insbesondere das Potenzgesetzkriechen) als dominierende Mechanismen [99, 113].

In Abhängigkeit der Schichtdicke ergeben sich Aktivierungsenergien für die Diffusion im Versetzungskern von $1 \text{ eV} \leq Q_c \leq 1,2 \text{ eV}$, die vergleichbar mit der Aktivierungsenergie in kompaktem Kupfer sind. Der Spannungsabbau durch Korngrenzendiffusion wird auf Grund der Beschränkung durch die Spezifika einer dünnen Schicht als vernachlässigbar angesehen. Allerdings gehen die Betrachtungen für die Korngrenzendiffusion hierbei vom *Gibbs*’schen Diffusionsmodell aus (Gleichung 3.12b auf Seite 18). *Vinci* et al. [126] betrachten auch einen Versetzungsgleitprozess als den dominierenden Mechanismus für Temperaturen $< 300^\circ\text{C}$, während darüber andere Mechanismen zum Tragen kommen sollen. Dieser Meinung schließen sich auch *Weihnacht* [98] und *Thouless* et al. [108] an, die ein Versetzungsgleiten (in [98] mit athermischem Anteil) im unteren und behinderte Korngrenzendiffusion im oberen Temperaturbereich annehmen. Die Spannungsrelaxation durch Loch- [132] oder Hügelbildung [216] wurde im Vergleich mit Aluminium [217] in reinen Kupferschichten nicht beobachtet. Des Weiteren wird im Allgemeinen der Spannungsabbau durch Volumendiffusion für Temperaturen $\leq 500^\circ\text{C}$ als vernachlässigbar angesehen [99, 108].

Modellierung des thermomechanischen Schichtverhaltens

Thouless et al. [108] verwendete für seine Modellierung voneinander getrennt die in [112] gegebenen Rate-Gleichungen für Diffusions- und Potenzgesetzkriechen in kompakten Materialien und integrierte den Einfluss einer symmetrischen biaxialen Schichtspannung. Die Modellierungen von *Vinci* [135] basieren im Wesentlichen auf der Arbeit von *Thouless* [108] und bringen folglich keinen Fortschritt auf diesem Gebiet. *Keller* [99] modellierte das thermomechanische Schichtverhalten wie *Thouless* et al. [108] unter der Annahme, dass nur ein einziger Mechanismus aktiv ist und griff auf das *Gibbs*’sche Modell der Korngrenzendiffusion sowie auf die Rate-Gleichung für das Potenzgesetzkriechen zurück. Unter Variation der Aktivierungsenergien, der Versetzungsdichten und der Spannungsexponenten wurde eine hinreichende Anpassung an experimentelle Werte erzielt. *Weihnacht* [98] verwendete für seine Simulationsrechnung das *Gibbs*’sche Modell mit einer Modifikation für die behinderte Korngrenzendiffusion. In allen diesen Fällen wurde lediglich eine moderate Anpassung erzielt, welche die Form der Hysteresekurve hinreichend modellieren kann. Allerdings ist eine Vorhersage der absoluten Spannungen zumeist nur unter Bereitstellung entsprechend vieler Freiheitsgrade bzw. durch empirische Randbedingungen erreichbar, wobei der physikalische Hintergrund z.T. fragwürdig erscheint. *Huang* et al. und *Gan* et al. [124, 125] setzen einzig das von ihnen entwickelte Modell für die Spannungsrelaxation durch Korngrenzendiffusion ein, um die Schichtspannungsentwicklung in passivierten und unpassivierten Schichten zu beschreiben. Das bisher beste Modell wurde von *Weiss* [132] vorgestellt. Es verknüpft das Kriechen durch Korngrenzendiffusion und Versetzungsgleiten. Hierbei wird das von *Gao* et al. [122] aufgestellte Modell sowie das thermisch aktivierte Versetzungsgleiten aus [112] verwendet.

3.4.4 Elektromigrationsverhalten

Im Vergleich mit dem früheren Leiterbahnwerkstoff Aluminium zeichnet sich Kupfer nicht nur durch einen geringeren elektrischen Widerstand, sondern auch durch eine höhere Elektromigrationsresistenz aus [92]. Diese resultiert aus den elektrischen Eigenschaften, der höheren mechanischen Festigkeit sowie aus der höheren Schmelztemperatur (1358 K) und den damit verbundenen geringeren Diffusivitäten.

Für Kupferleiterbahnen sind allerdings die Grenz- und Oberflächen bedeutende Transportpfade [71, 218], da Kupfer im Vergleich zu Aluminium keine geschlossene und gut anhaftende Oxidschicht ausbildet. Des Weiteren fällt zumeist auf Grund der unzureichenden Haftung zur Unterlage die dortige Aktivierungsenergie für die Grenzflächendiffusion deutlich kleiner aus als die Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion [71]. Deshalb ändert sich der Transportpfad nicht wesentlich, wenn die Cu-Leiterbahnbreite abnimmt. Daher ist es prinzipiell unumgänglich, die Oberflächen- und Grenzflächendifusionen bei Kupfer zu minimieren, um eine signifikant höhere Zuverlässigkeit als bei Al-basierten Leiterbahnen zu erzielen. Aus diesem Grund ergibt sich bei Kupfer kein eindeutiger Unterschied im Elektromigrationsverhalten zwischen grobkörnigen „Bambus“-Gefügen und polygranularen Leiterbahnen [40]. Der Einfluss der Texur auf das Elektromigrationsverhalten wird bei Kupfer in der Literatur kontrovers diskutiert [201, 219–221].

Untersuchungen zeigen, dass Kupfer eine bis zu tausendfach gesteigerte Lebensdauer gegenüber Aluminium aufweisen kann (10 MA/cm^2 bei 150°C , [222]). Einen guten Literaturüberblick über die an Kupferleiterbahnen durchgeführten Elektromigrationsexperimente geben die Referenzen [40, 71]. Ein Vergleich der verschiedenen Ergebnisse ist schwierig, da nicht nur sehr unterschiedliche Testparameter verwendet wurden, sondern auch die Probenarchitekturen (Passivierung, Leiterbahnlänge, -breite) z.T. stark voneinander abweichen. Die Untersuchungen wurden bei Temperaturen von 150°C bis 415°C durchgeführt, wobei die eingesetzten Stromdichten von $1,6 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $18 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$ variieren. Ergebnisse, die bei sehr hohen Stromdichten erzielt wurden, sind als kritisch zu betrachten, da hierbei Ausfälle durch thermische Gradienten induziert werden können [71]. Des Weiteren sind für einen Vergleich unpassivierte Proben wegen der undefinierten Oxidation der Kupferoberfläche in unterschiedlichen Atmosphären problematisch [207]. In der Literatur wurden zahlreiche Aktivierungsenergien für die Elektromigration in Kupferleiterbahnen bestimmt. Diese betragen in den meisten Fällen ca. $0,8 \text{ eV}$ [91, 223], wobei die Ergebnisse von $0,28 \text{ eV}$ bis $1,3 \text{ eV}$ [89, 90, 92, 223–228] reichen. Dies deutet darauf hin, dass nicht nur ein einzelner Mechanismus für die Schädigung verantwortlich ist. In Abhängigkeit des Probenmaterials (z.B. Reinheit, Qualität der Passivierungsschicht, Haftung zur Barrierschicht) treten die einzelnen Mechanismen unterschiedlich stark hervor.

3.5 Kupferlegierungsschichten

3.5.1 Einsatzgebiete, Herstellung und Gefügeeigenschaften

Ausgehend von einer Verbesserung der Leistungsfähigkeit von Al-Leiterbahnen durch Zugabe von Kupfer werden seit einigen Jahren auch die Einsatzpotentiale von Kupferlegierungsschichten diskutiert. Eine Erhöhung des Leistungsvermögens durch Legierungsbildung kann durch verschiedene Mechanismen oder auch deren Kombination erreicht werden:

- Erhöhung der mechanischen Festigkeit, z.B. durch Ausscheidungs- und Mischkristallhärtung
- Verringerung von Diffusivitäten in den Korngrenzen und an den äußeren Grenzflächen
- Bildung stöchiometrischer Phasen (wie z.B. bei Al(Cu)-Legierungen: Al_2Cu)
- gezielte Änderung der Kristall- und Gefügestrukturen (z.B. Änderung von Korngröße und Texur, Erzeugung von Überstrukturen)

- Formierung von Diffusionsbarriere- und Passivierungsschichten/Verbesserung des Oxidationsverhaltens und des Haftvermögens

Es können auch Schichtsysteme einbezogen werden, bei denen zunächst eine Legierungsschicht (z.B. Cu(Ta), Cu(Mn), Cu(W)) abgeschieden und durch eine nachfolgende Wärmebehandlung eine vollständige Entmischung der Komponenten erreicht wird. Durch Segregation des Legierungselementes sollen die für Kupfer erforderlichen Diffusionsbarriereschichten bzw. Passivierungsschichten formiert werden [229–233]. Auch die Änderung der chemischen Zusammensetzung kann sich positiv, z.B. auf das Oxidationsverhalten, auswirken. Die Verbesserung des Oxidationsverhaltens von Kupferschichten konnte durch die Zugabe von Ti, Cr, Pd und Al bis 400 °C nachgewiesen werden [206, 234]. Derartige Technologien sind in Bezug auf schmale Leiterbahnbreiten und den damit verbundenen prozesstechnologischen Herausforderungen von besonderem Interesse. Im Zuge der Miniaturisierung treten Geometrieeffekte für das elektrische Verhalten stärker in den Vordergrund (Abschnitt 3.1.3 auf Seite 6). Die gezielte Veränderung der Kristallstruktur von Kupfer, z.B. durch Erzeugung von Überstrukturen, wie dies im Falle des Cu-Au-Systems von Zhang et al. [235] beschrieben wurde, kann folglich an Bedeutung gewinnen.

Das wesentliche Hauptkriterium für die Wahl eines Legierungssystems als Leiterbahnwerkstoff stellt jedoch nicht unmittelbar die Steigerung der Elektromigrationsresistenz, sondern die elektrische Widerstandsentwicklung dar (Abschnitt 3.1.1 auf Seite 5). Untersuchungen zur Abhängigkeit der elektrischen Eigenschaften von Art und Menge des Legierungselementes wurden bereits für kompakte Kupferlegierungen mit zahlreichen Legierungszusätzen durchgeführt (Abb. 3.5).

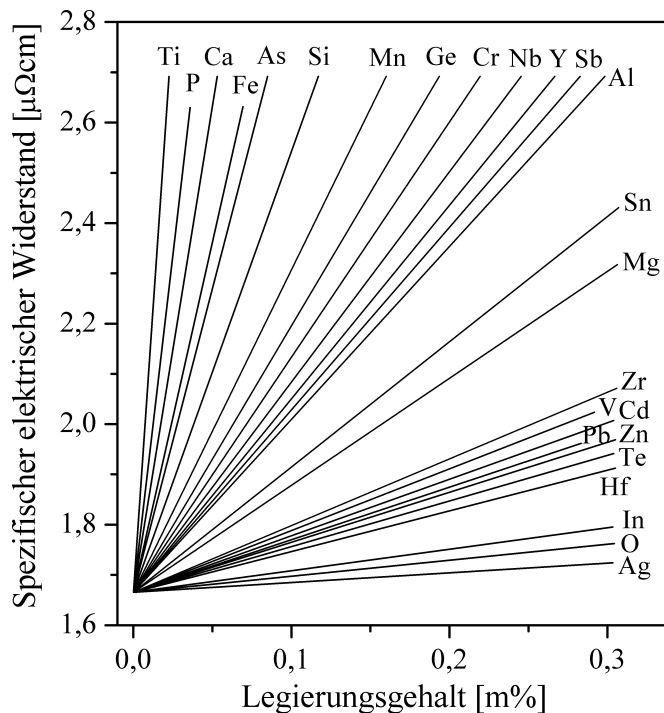


Abb. 3.5: Änderung des spezifischen elektrischen Widerstandes für kompakte Kupferlegierungen in Abhängigkeit von der Art und Menge des Legierungselementes (Daten aus [236]).

Für alle untersuchten Legierungen kann im dargestellten Bereich eine Erhöhung des spezifischen Widerstandes beobachtet werden. Je größer der Legierungsgehalt, desto höher ist der Widerstand. Den geringsten Anstieg zeigt Cu(Ag) und wurde deshalb als Legierungssystem in der vorliegenden Arbeit gewählt. Durch Wärmebehandlung kann im Allgemeinen eine Umverteilung und folglich eine Änderung der elektrischen Eigenschaften im Vergleich zum Ausgangszustand erzielt werden. Da sowohl die Diffusivitäten (hier insbesondere die Volumendiffusion) sowie die Löslichkeit des Legierungselementes im Matrixsystem eine deutliche Temperaturabhängigkeit besitzen (Lösungs- und Entmischungserscheinungen), existiert häufig ein Optimum für die Wahl der Wärmebehandlungsparameter (Heizraten, Glüh Temperatur und -dauer) zum Erzielen geringster Widerstandswerte [230, 231, 237].

In der Literatur lassen sich Arbeiten zu Kupferlegierungsschichten finden, allerdings sind diese zu meist wenig systematisch auf einzelne grundlegende Untersuchungen beschränkt. Neben den elektrischen Eigenschaften werden auch Einflüsse auf die Korngröße, das Kornwachstum unter Wärmeeinfluss, die Textur, die Kristallstruktur (z.B. Stapelfehlerenergie) und auch auf die Oberflächenrauheit benannt [238–240]. Einen Überblick über untersuchte Kupferlegierungssysteme, die spezifischen elektrischen Widerstände (soweit verfügbar bezogen auf 1 μm Schichtdicke), die Schichtherstellung sowie die zugehörigen Referenzen gibt Tab. 3.2.

Tab. 3.2: Übersicht über untersuchte Kupferlegierungssysteme: Legierungsgehalte, elektrische Eigenschaften, Herstellung sowie zugehörige Referenzen.

System	Gehalt [at %]	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	Herstellung	Referenz
Cu(Ag)	1,7 - 12,8	1,8 bis 2,5	ECD	[241]
	1,0; 3,0	2,0 bis 2,5	PVD	[230, 237]
	3	2,1	PVD	[242]
	0,5	1,75	PVD	[234]
	0,5 bis 1,5	2,5 bis 2,8	PVD	[243]
	20	-	PVD	[244]
Cu(Al)	0,7	2,6 bis 3,1	PVD	[245]
	0,5	1,8	PVD	[234]
	2,0; 4,0	4,4 bis 6,0	PVD	[230, 237]
	2,0	4,5	PVD	[229]
Cu(Au)	50	8,7	PVD, ECD	[235]
Cu(B)	0,4; 3,0	2,8 bis 7,5	PVD	[230, 237]
Cu(Co)	3,1	32	EL-ECD	[246]
	1,0; 2,8	4,9 bis 7,1	PCD	[230, 237]
Cu(Cr)	0,21	2,2 bis 3,0	PVD	[245]
	-	2,6	PVD	[231]
Cu(Fe)	-	4,8	PVD	[231]
Cu(In)	1,0; 2,6	2,6 bis 4,6	PVD	[230, 237]

Fortsetzung...

...Fortsetzung				
System	Gehalt [at%]	ρ [$\mu\Omega\text{cm}$]	Herstellung	Referenz
Cu(Ir)	4,2	25,2 bis 31	PVD	[230]
Cu(Mg)	1,0; 4,0	2,8 bis 5,7	PVD	[230, 237]
	1,0; 2,3; 4,5	-	PVD	[232, 233]
Cu(Mn)	8,0	3,2	PVD	[247]
Cu(Mo)	2,8	4,0	PVD	[231]
Cu(Nb)	1,0; 2,4	2,2 bis 4,7	PVD	[230, 237]
Cu(Ni)	2,96	18	EL-ECD	[246]
Cu(Pd)	0,1 bis 1,4	2,1 bis 3,0	ECD	[241]
	0,5 bis 1,5	2,1 bis 2,8	PVD	[248]
Cu(Ru)	3,8	2,7	PVD	[231]
Cu(Sn)	5; 10	-	PVD	[239]
	0,01 bis 12,26	-	ECD	[249]
	2,55	9,3	EL-ECD	[246]
	1,0; 2,3	3,0 bis 8,1	PVD	[230, 237]
	0,5	2,1	PVD	[234]
	0,3 bis 1,1	2,6 bis 4,1	-	[91]
	1,1	-	CVD	[227]
	0,3 bis 0,5	2,4 bis 2,9	PVD	[90]
Cu(Ta)	2,8	3,2	PVD	[231]
Cu(Ti)	0,5; 3,0	2,4 bis 5,6	PVD	[230, 237]
	0,5	2,3	PVD	[234]
Cu(V)	3,8	2,7	PVD	[231]
Cu(W)	2,5	4,9 bis 14,4	PVD	[230, 237]
Cu(Zn)	2,95	7,5	EL-ECD	[246]
Cu(Zr)	0,14 bis 1,35	2,1 bis 2,7	PVD	[226]

Hauptsächlich auf Grund der unterschiedlichen Beschichtungstechnologien und -parameter ergeben sich bei Legierungsschichten zusätzliche Einflüsse auf den elektrischen Widerstand im Vergleich zu kompakten Kupferlegierungen, welche aus Metallschmelzen gewonnen werden. Derartige technologiebedingte Einflüsse sind z.B. die Korngröße, Verunreinigungsgehalte und -arten, die Defektdichte sowie die Legierungselementverteilung. Dennoch zeigen auch bei den Schichtsystemen die Cu(Ag)-Legierungen den geringsten spezifischen Widerstand.

3.5.2 Thermomechanische Eigenschaften

Cu(Ni)-Schichten

Brückner et. al. [250] untersuchten PVD-Cu(Ni)-Schichten mit der Substratkrümmungsmethode bis 550 °C durch thermisches Zyklieren und isotherme Relaxationsexperimente bei Temperaturen zwischen 300 °C und 550 °C. Die thermischen Spannungen bis zu 1200 MPa, die sich nach einem

Zyklus aufbauen können, übersteigen die Spannungen in reinen Kupferschichten deutlich. Anhand von Relaxationsexperimenten diskutieren *Brückner* et al., dass Versetzungsgleiten in diesem Legierungssystem keine signifikante Rolle spielt. Vielmehr existiert ein Relaxationsregime, bestehend aus zwei Mechanismen mit unterschiedlichen Zeitkonstanten (Unterschied: Faktor 10), bei dem der langsame Prozess einer behinderten Korngrenzendiffusion und der schnelle Prozess mechanischer Zwillingsbildung zugeschrieben wurde. Zur Diskussion der Mechanismen aus den Relaxationsexperimenten wurden direkte Ableitungen der Rate-Gleichungen aus [112] verwendet.

Cu(Al)-Schichten

Das Zulegieren von Aluminium zu Kupfer führt durch Diffusion des Legierungselementes an die Oberfläche innerhalb des ersten Temperaturzyklus zu einem selbstpassivierenden Effekt [132]. Unter HV-Bedingungen erfolgt die Oxidation weitgehend im ersten Zyklus und die Hysteresekurve mit ausgeprägtem Druckspannungsmaximum ähnelt der von reinem Kupfer. Im zweiten Zyklus entspricht die Form der Hysteresekurve eher dem Al-Typ (Abbildung 3.3 auf Seite 23), was *Weiss* [132] auf die Behinderung der Korngrenzendiffusion durch die Deckschicht zurückführt. Unter UHV-Bedingungen wird bereits im ersten Zyklus eine Hysteresekurve gemäß dem Al-Typ erhalten, was den Einfluss der Temperatmosphäre verdeutlicht. Als eine Besonderheit im thermomechanischen Verhalten wurde die spannungsinduzierte Lochbildung beschrieben, die bei reinen Kupferschichten nicht beobachtet wird.

3.5.3 Elektromigrationsverhalten

Al(Cu)-Legierungen

Obwohl Al-basierte Al(Cu)-Legierungen nicht unmittelbar zu den Kupferlegierungssystemen gerechnet werden, darf dieses System auf Grund der historischen Relevanz an dieser Stelle nicht unerwähnt bleiben. Unter Strombelastung diffundiert Kupfer schneller als Aluminium, so dass sich dieses an der Anode anreichert und die Kathode entsprechend an Cu verarmt. Unterschreitet die Kupferkonzentration die Löslichkeitsgrenze in Al, so lösen sich in übersättigten Al(Cu)-Legierungen vorhandene CuAl_2 -Ausscheidungen auf. Der Gradient in der Kupferkonzentration führt zu einem der Elektromigration entgegengesetzten Materialstrom, der, würde Al nicht diffundieren, den elektromigrationsinduzierten Massefluss komplett kompensieren könnte [80]. Untersuchungen zeigen, dass durch Zulegieren von Cu zu Al eine Steigerung der Lebensdauer um bis zu zwei Größenordnungen erreichbar ist [251]. Der wirkende Ausfallmechanismus scheint hingegen durch Legierungsbildung nicht verändert zu werden, sondern nur dessen Kinetik. Im Wesentlichen wird eine Erhöhung der Aktivierungsenergie auf 0,8 eV (im Vergleich mit der von reinem Aluminium mit 0,47 eV bis 0,55 eV) erzielt [39, 63]. Al(Cu) besitzt somit eine vergleichbare Aktivierungsenergie wie Kupfer, allerdings unterscheiden sich die Diffusivitäten noch im Vorfaktor des Exponentialterms [252]. Untersuchungen zum *Blech*-Produkt (Abschnitt 3.2.4) wurden von *Gall* et al. [54] an 50 μm bis 200 μm langen Segmenten mit Stromdichten von $0,24 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ durchgeführt. Im Mittel ergab sich hierbei ein *Blech*-Produkt für die Al(Cu)-Legierung von $4800 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$. Wie auch bei Al existiert bei Al(Cu)-Legierungen eine deutliche Abhängigkeit vom Gefüge und der Leiterbahngeometrie [253]. *Cho* et al. [254] zeigen, dass eine bimodale Korngrößenverteilung zu geringeren Lebensdauern führt.

Die Aktivierungsenergie (0,85 eV) war hingegen nahezu unabhängig von der Gefügestruktur und deutet auf Korngrenzendiffusion als dominanten Mechanismus hin.

Cu(Pd)-Legierungen

Untersuchungen an Cu(Pd)-Leiterbahnen wurden von *Park* et al. [248] mit Stromdichten von $5 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bis $9,4 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei Temperaturen von 284°C bis 451°C durchgeführt. Im Vergleich mit Kupfer ($Q_a = 0,79 \text{ eV}$) konnte durch Zulegierung von Pd eine Steigerung der Aktivierungsenergie um durchschnittlich 44% ($1,14 \text{ eV}$) erzielt werden.

Cu(Sn)-Legierungen

Elektromigrationsuntersuchungen wurden für das Cu(Sn)-System von verschiedenen Autoren beschrieben. *Gupta* et al. [79] verwendeten *Blech*-Strukturen [53] für ihre Analysen bei Belastung mit $0,5 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei 350°C . Im Einklang mit den Untersuchungen von *Hu* et al. [227] zeigt Cu(Sn) im Vergleich zu Kupfer eine ca. um den Faktor 3,5 verkleinerte Driftgeschwindigkeit, was auf die verringerte Korngrenzendiffusivität [79] zurückgeführt wird. Mit der Zeit stellte sich bei Cu(Sn) allerdings die gleiche Driftgeschwindigkeit der Kathodenkante mit 80 nm/h bis 90 nm/h ein, wie bei Kupfer. Da Sn mit einer höheren Rate als Cu migriert, tritt eine Verarmung an der Kathode und eine Anreicherung von Sn an der Anode ein. *Hu* et al. [91] und *Lee* et al. [90] bestimmten eine Aktivierungsenergie bei Cu(0,3 at% Sn) bis Cu(1,1 at% Sn) an Leiterbahnen bzw. *Blech*-Strukturen im Temperaturbereich von 250°C bis 350°C von $0,95 \text{ eV}$ bis $1,3 \text{ eV}$, welche signifikant höher als die für reines Kupfer ermittelte Energie von $0,75 \text{ eV}$ bzw. $0,73 \text{ eV}$ ist.

Cu(Zr)-Legierungen

Igarashi et al. [226] führten an magnetrongesputterten Cu(0,14 at% Zr)-Leiterbahnen Elektromigrationstests mit einer Stromdichte von $8 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$ bei 200°C im Vergleich mit Kupfer durch. Die Cu(Zr)-Leiterbahnen wiesen eine 10- bis 100-fach gesteigerte Lebensdauer auf. Die Bestimmung der Aktivierungsenergie ergab für Cu(Zr) $1,37 \text{ eV}$ bis $1,46 \text{ eV}$, was über den für Kupfer bestimmten Werten von $0,8 \text{ eV}$ bis $1,25 \text{ eV}$ liegt. Des Weiteren zeichnen sich diese Schichten durch einen Widerstand von ca. $2,2 \mu\Omega\text{cm}$ aus.

3.6 Cu(Ag)-Legierungen

3.6.1 Das System Cu-Ag

Das System Cu-Ag gehört zu den binären eutektischen Phasensystemen mit vollständiger Mischbarkeit der Komponenten im flüssigen, aber begrenzter Mischbarkeit im festen Zustand. Das in Abb. 3.6 dargestellte Gleichgewichtsphasendiagramm für Cu-Ag basiert auf den thermodynamischen Berechnungen von *Murray* [255], der unter Verwendung des *Gibbs*'schen Energiemodells eine computergestützte Optimierung der thermodynamischen Parameter an experimentelle Daten vornahm. Charakteristisch für diese Art von System ist, dass im festen Zustand zwei Phasen unterschieden werden können, die als α - und β -Phase bezeichnet werden. Die α -Phase stellt einen kupferreichen und die β -Phase einen silberreichen Substitutionsmischkristall dar.

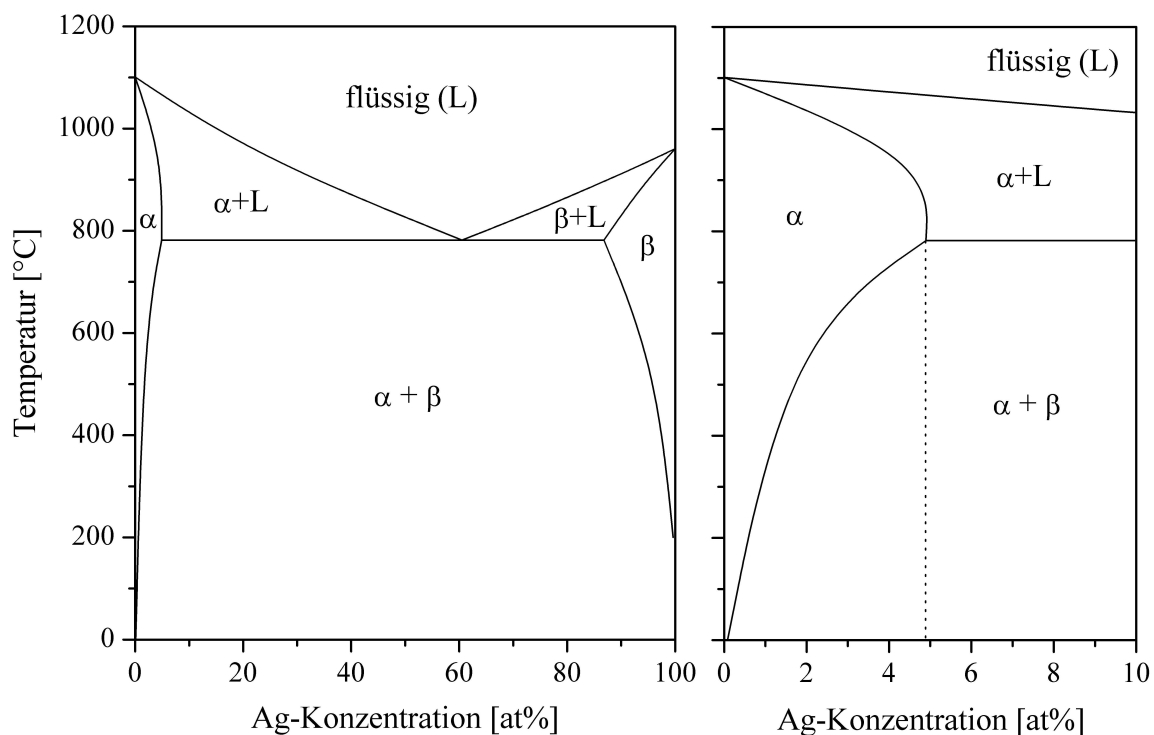


Abb. 3.6: Binäres Gleichgewichtsphasendiagramm des Systems Cu-Ag sowie eine vergrößerte Darstellung der kupferreichen Seite. Die Abbildung basiert auf den thermodynamischen Berechnungen in Referenz [255].

Nach den von *Hume-Rothery* aufgestellten empirischen Regeln [256] lassen sich Gründe für die Mischungslücke im Cu(Ag)-System diskutieren. Im Allgemeinen sind beschränkte Löslichkeiten der Fall, wenn die reinen Komponenten in unterschiedlichen Kristallsystemen kristallisieren. Sowohl Kupfer als auch Silber kristallisieren jedoch im kfz-System. Der Grund für die Existenz der Mischungslücke ist auf den Unterschied in den Gitterparametern ($a_{Cu} = 0,36149$ nm; $a_{Ag} = 0,40863$ nm) zurückzuführen [96]. Die Löslichkeit von Silber in Kupfer ist temperaturabhängig, wobei mit steigender Temperatur mehr Silber thermodynamisch stabil in das Kupfergitter aufgenommen werden kann. Die maximale Löslichkeit wird bei ca. 779 °C erreicht und beträgt ca. 5 at%. Im umgekehrten Fall können bei dieser Temperatur ca. 14 at% Kupfer im Silbergitter gelöst werden.

Bei Raumtemperatur ist die Löslichkeit von Silber im Kupfer mit $< 0,1$ at% sehr gering, weshalb mit der Bildung von Ausscheidungen (β -Mischkristalle) bei entsprechend hoher Silberkonzentration gerechnet werden muss. Bei hohen Ag-Konzentrationen (> 5 at%) wird nahezu vollständig die diskontinuierliche Ausscheidung beobachtet, während Legierungen mit geringer Ag-Konzentration zumeist kontinuierlich ausscheiden [257]. Der Unterschied in der Ausscheidungscharakteristik liegt weniger in der Keimbildung als vielmehr im kritischen Übersättigungsgrad des Mischkristalls begründet, der für das Auftreten der diskontinuierlichen Ausscheidung notwendig ist [258]. In kompakten Cu(Ag)-Legierungen werden bei der kontinuierlichen Ausscheidung zunächst kleine kugelförmige Teilchen beobachtet, die in der Matrix statistisch verteilt vorliegen. Die Formierung silberreicher Entmischungsbereiche findet zunächst auf $\{100\}$ -Ebenen statt. Diese gelten als Keime für die Ausscheidung der stabilen β -Phase. Infolge der kontinuierlichen Entmischung setzt ein Übergang von den metastabilen Entmischungszonen zu plättchenförmigen Gebilden ein, die mit voranschreitender Entmischung in $\langle 100 \rangle$ - und $\langle 211 \rangle$ -Richtungen auf $\{111\}$ -Ebenen agglomerieren [258, 259]. Bei diskontinuierlicher Ausscheidung erfolgt die Entmischung, ausgehend von den Korngrenzen, in zwei Geschwindigkeitsregimen. Ab einem kritischen Übersättigungsgrad läuft die diskontinuierliche Reaktion um so schneller ab, je höher der Silbergehalt ist. Die schnelle und die langsame Entmischung führen zu einem fein- bzw. groblamellaren Gefüge [258, 260]. Neben dem Grad der Übersättigung können auch die Dichte und die Art von Gitterfehlern, wie sie z.B. nach Umformungsprozessen vorliegen, den jeweiligen Ausscheidungsmechanismus beeinflussen [257]. So wird neben einer Geschwindigkeitssteigerung [261] des Ausscheidungsablaufes im Falle der diskontinuierlichen Ausscheidung bei erhöhter Defektdichte eher eine globulare denn lamellare Form der Ausscheidungspartikel beobachtet. Durch Einlagerung von Silber in die Kupfermatrix wird durch die damit hervorgerufene Gitterstörung eine Behinderung der Versetzungsbewegung verursacht [262]. Bei dieser Mischkristallverfestigung wird zwischen der Hemmung von bewegten (Schubmodul- oder Fließspannungseffekt) und ruhenden Versetzungen (Streckgrenzeneffekt) unterschieden. Des Weiteren wird auch die Entmischung von übersättigten Cu(Ag)-Mischkristallen von einer Verbesserung der mechanischen Eigenschaften begleitet [257, 263]. Der Härtungsmechanismus ist hierbei die Ausscheidungshärtung. Bei polykristallinen Cu(Ag)-Legierungen wird die maximale Härte erreicht, wenn die diskontinuierlichen Ausscheidungen das gesamte Gefüge erfasst haben [263]. Kompakte Cu(Ag)-Legierungen werden als elektrische Leiter verwendet und auch hinsichtlich des Einsatzes für Spulen zur Erzeugung stärkster Magnetfelder diskutiert [264]. Neben der Art des Legierungselementeinbaus ist für den Einsatz dieses Legierungssystems auch das Diffusions- und Segregationsverhalten von Interesse. Durch Segregation des Legierungselementes in die Korngrenzen kann die Korngrenzendiffusion herabgesetzt werden [265], woraus z.B. bei Leiterbahnen eine höhere Lebensdauer resultieren würde. Untersuchungen zu den Diffusions- und Segregationseigenschaften im System Cu-Ag wurden ausschließlich an kompakten Materialien durchgeführt, wobei die Ergebnisse in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial (z.B. Reinheitsgrad, polykristallin/einkristallin), vom Temperaturregime und von der Methodik z.T. stark variieren [266]. So lassen sich für die Aktivierungsenergie der Korngrenzendiffusion von Silber in Kupfer Werte zwischen 0,62 eV und 1,39 eV finden. Auch die Werte für den exponentiellen Vorfaktor variieren über Größenordnungen. Einen Überblick über Diffusionsdaten für Cu, Ag und Cu-Ag liefert Tab. 3.3. Eine ausführlichere Übersicht über Diffusionsparameter findet sich in Referenz [266] bzw. in der Diffusionsdatenbank vom National Institute for Materials Science (NIMS) in Japan².

²z.B. verfügbar auf: http://diffusion.nims.go.jp/index_eng.html

In der vorliegenden Arbeit stehen Untersuchungen bei Temperaturen bis maximal 500 °C bezüglich des Einsatzgebietes im Mittelpunkt. Dieser Temperaturbereich gehört bei den Cu(Ag)-Legierungen zum sog. C-Regime, bei dem das Legierungselement nahezu ausschließlich über die Korngrenzen diffundiert. Die Volumendiffusion setzt erst im sog. B-Regime als dominierender Diffusionsmechanismus ein.

System	D [m ² s ⁻¹]	Referenz
<i>Volumen-Selbstdiffusion</i>		
Cu	$0,2 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{193 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[96]
Ag	$0,4 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{183 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[96]
<i>Volumen-Fremddiffusion</i>		
Ag in Cu	$0,6 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{194 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[267]
Cu in Ag	$1,2 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{194 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[96]
<i>Korngrenzen-Selbstdiffusion</i>		
Cu	$0,2 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{104 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[112]
	$0,5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[265]
	$0,3 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{120 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[266]
Ag	$0,5 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{90 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[112]
	$0,4 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[268]
	$0,5 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{84 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[266]
<i>Korngrenzen-Fremddiffusion</i>		
Ag in Cu	$1,7 \cdot 10^{-4} \cdot \exp\left(-\frac{109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[269]
<i>Oberflächendiffusion</i>		
Cu	$2 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[270]
	$3 \cdot 10^{-2} \cdot \exp\left(-\frac{160 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[271]
	$2,6 \cdot 10^{-5} \cdot \exp\left(-\frac{87 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}{RT}\right) \text{ m}^2\text{s}^{-1}$	[272]

Tab. 3.3: Übersicht über Diffusionsdaten im System Cu-Ag.

Obwohl in den meisten Fällen auf Grund der Schwankungsbreite nicht ohne Weiteres möglich, ist ein Vergleich der Ergebnisse aus den Referenzen [265], [269] und [268] durchführbar. Hierbei wurde nicht nur die gleiche Methodik verwendet, sondern auch in einem vergleichbaren Temperaturregime gearbeitet. Abbildung 3.7 stellt die erzielten Ergebnisse zur Korngrenzendiffusion in den Systemen Cu, Ag und Cu-Ag gegenüber. Im Vergleich mit der Selbstdiffusion von Kupfer in den Korngrenzen diffundiert Silber signifikant langsamer.

Eine Ursache ist die Bildung von stabilen zweidimensionalen Cu-Ag-Phasen in der Korngrenze, die in dieser Form nicht im Volumen existieren [273]. Durch die gegenseitige Bindung wird das System stabilisiert und es kommt zu der beobachteten Reduzierung der Ag-Korngrenzendiffusion [274]. Neben den Diffusionskonstanten und Aktivierungsenergien wurde des Weiteren aus Messungen der Oberflächensegregation von Silber in Kupfer die Enthalpie für die Segregation von Silberatomen zu ca. $-37 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bis $-40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ bestimmt [269, 275, 276].

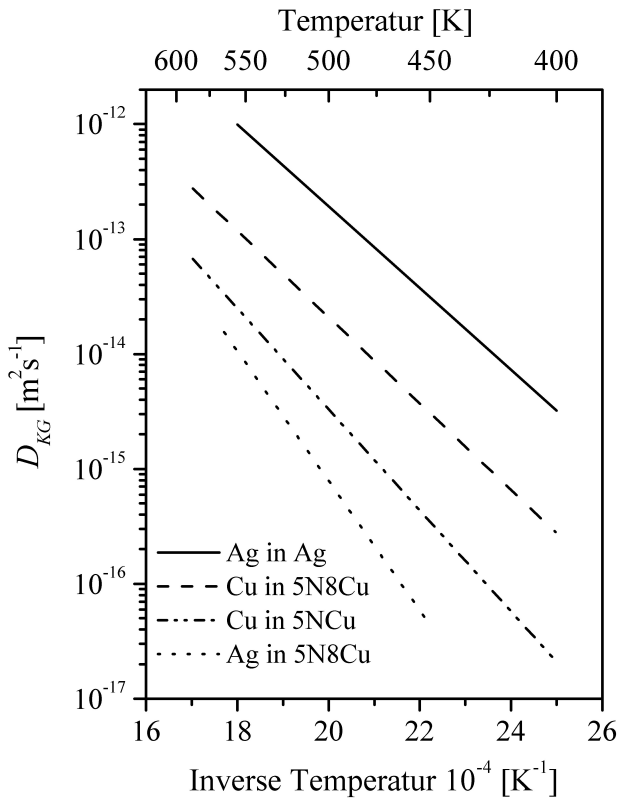


Abb. 3.7: Korngrenzendiffusionskoeffizienten von Ag in Ag [274], Cu in 5N8Cu und 5NCu [265] sowie von Ag in 5N8Cu [269].

3.6.2 Cu(Ag)-Legierungsschichten

Während auf dem Gebiet der kompakten Cu(Ag)-Legierungen bereits zahlreiche Arbeiten bekannt sind, existieren auf dem Gebiet der Legierungsschichten nur wenige Beiträge. Im Vergleich mit reinen Cu-Schichten wurde bei Cu(Ag)-Schichten eine signifikant kleinere mittlere Korngröße im Ausgangszustand nach der Abscheidung beobachtet. Bei einer 500 nm dicken Schicht wurde für Kupfer eine mittlere Korngröße von $(272 \pm 27) \text{ nm}$ beobachtet, während sich diese bei einer Cu(3,0 at% Ag)-Schicht bis auf $(20 \pm 1) \text{ nm}$ reduzierte [230]. Dies ist Folge einer Verringerung der Atommobilität und den damit veränderten Bedingungen der Keimbildung [277]. Durch eine Temperung wird ein Kornwachstum hervorgerufen, wobei die resultierende Korngröße vom Silbergehalt, der Schichtdicke und von der Glüh Temperatur und -dauer bestimmt wird [230, 242]. Nach der Wärmebehandlung einer Cu(1,0 at% Ag)-Schicht von 400°C für 5 h wird eine Vergrößerung der mittleren Korngröße von $(39 \pm 2) \text{ nm}$ auf $(540 \pm 48) \text{ nm}$ beschrieben [230], wobei auch bei der Cu(Ag)-Legierungsschicht kristallographische Zwillingsbildung beobachtet werden kann.

Im Verlauf der Gefügeentwicklung entstehen in den Schichten zahlreiche Löcher und Poren, die auf eine Leerstellenagglomeration durch Materialverdichtung beim Wärmebehandlungsprozess zurückzuführen sind. Des Weiteren wurden durch *Le et al.* sowie *Zhao et al.* eine Erhöhung der Oberflächenrauheit durch Zulegieren von Silber beobachtet [241, 243]. Sowohl bei aufgedampften [230] und gesputterten [242] als auch bei elektrochemisch [241] hergestellten Cu(Ag)-Legierungsschichten wurden nach einer Wärmebehandlung silberreiche Oberflächenbereiche beobachtet [230, 241, 243]. Derartige Segregationen wurden mit AES auch in gewissen Konzentrationen bereits bei Auslagerung bei Raumtemperatur detektiert [244]. *Barmak et al.* [230] weisen auch darauf hin, dass hierdurch die Legierungsschicht die Oberflächenenergie verringern kann. Als Grund wird auch das geringe Oberflächenenergieverhältnis genannt [278]. Wie in Tab. 3.2 auf Seite 33 bereits aufgeführt, zeichnen sich Cu(Ag)-Legierungen durch geringe spezifische Widerstände aus. Im Zuge einer Wärmebehandlung wird eine Verringerung des elektrischen Widerstandes beobachtet, die sich innerhalb des Temperaturintervalls von 250 °C bis 400 °C vollzieht [231, 241, 243]. Der Widerstand, der sich nach der Temperung in den Schichten einstellt, ist durch die Menge des gelösten Silbers bestimmt und fällt zumeist nur geringfügig höher als bei reinen Kupferschichten aus (ca. 5% bis 15%). Eine Cu(1,0 at% Ag)-Schicht (Dicke 1 µm) mit $\rho = 2,9 \mu\Omega\text{cm}$ weist nach einer Temperung bei 400 °C/2h einen spezifischen elektrischen Widerstand von nur noch $\rho = 2,1 \mu\Omega\text{cm}$ auf und ist damit nur geringfügig höher als eine reine Kupferschicht der gleichen Dicke mit $\rho = 2,0 \mu\Omega\text{cm}$ [230]. Die Änderung der elektrischen Eigenschaften ist an die Entwicklung des Schichtgefüges (Kornwachstum, Verringerung von Defekten, Umverteilung des Legierungselementes) gekoppelt. *Ko et al.* wiesen darauf hin, dass sich bei einer gesputterten Cu(3,0 at% Ag)-Schicht eine erste silberreiche Phase nach einer Wärmebehandlung von 300 °C nachweisen lässt. Genaue Untersuchungen zum exakten Ausscheidemechanismus sind allerdings im Falle von Cu(Ag)-Schichten nicht bekannt. Mit Elektronenstrahlverdampfung hergestellte Cu(1,0 at% Ag)- und Cu(3,0 at% Ag)-Schichten weisen nur eine geringe {111}-Fasertextur [243] auf bzw. sind nahezu untexturiert [231]. Nach einer Temperung (z.B. 650 °C) verringert sich der regellose Anteil und die {111}-Komponente tritt stärker hervor. Allerdings ist diese immer noch geringer ausgeprägt als bei reinen Kupferschichten [238]. Neben der {111}-Komponente zeigt sich auch eine {100}-Fasertexturkomponente, die nahezu den gleichen Volumenanteil umfasst [238]. Die Textur ist nach einer Wärmebehandlung um so schwächer ausgeprägt, je höher die Ag-Konzentration in der Schicht ist. Magnetrongesputterte Schichten wiesen hingegen eine deutlich ausgeprägtere {111}-Fasertextur auf. Eine Möglichkeit der Herstellung von Cu(Ag)-Schichten auf die *Muppidi et al.* [279] verweisen, ist die Erzeugung einer magnetrongesputterten Cu(Ag)-Keimschicht auf die elektrochemisch eine Kupferschicht aufgebracht wird. Bei einer anschließenden Wärmebehandlung diffundiert Silber infolge der thermisch aktivierten Gefügeentwicklung in die {111}-texturierte Schicht ein. Hierbei wurde keine signifikante Änderung der kristallographischen Textur, sondern einzig eine im Vergleich zu unlegierten Schichten verringerte mittlere Korngröße beobachtet. Eine weitere Möglichkeit der Cu(Ag)-Präparation ist die gepulste elektrochemische Abscheidung von Cu/Ag-Multischichten aus einer Elektrolytlösung [280]. Durch Temperung können die einzelnen Schichten miteinander vermischt werden, wodurch eine Legierung erhalten wird.

ANALYTISCHE METHODIK

4.1 Abbildende Verfahren

Rasterelektronenmikroskop (REM)

In einem REM rastert ein Elektronenstrahl die Probenoberfläche ab, wobei die Elektronen in das Material eindringen und mit den Atomen des Festkörpers in Wechselwirkung treten. Die entstehenden Signale (z.B. Elektronen, Röntgenstrahlung) liefern Aussagen zu Oberflächeneigenschaften, Materialzusammensetzung sowie kristallographische Informationen. Für die Arbeiten stand ein Leo Gemini 1530 (Fa. Zeiss) mit Feldemissionskathode zur Verfügung. Neben der Abbildung mit *Everhart-Thornley*-, In-Lense- (SE) und Vierquadrantendetektor (BSE) gibt es Möglichkeiten der EDX- und EBSD-Analyse. Für EBSD-Analysen wurden die Proben zur Minimierung der Oberflächenrauheit poliert. Die mechanische Politur wurde mit einer silikatischen Finalpoliturlösung durchgeführt. Quantitative Analysen zum Schwefeleinbau in Cu(Ag)-Schichten wurden mit der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA/WDX) durchgeführt¹. Die primäre Anregungsenergie betrug 20 keV (20 μ A). Für die Wellenlängenanalyse wurde für Cu ein LiF- und für Schwefel ein ADP-Einkristall eingesetzt. Als Standard für die Schwefelbestimmung wurde MoS₂ verwendet. Als Fehlerquellen müssen nicht nur Matrixeffekte (Art des Elementstandards) sowie der nicht berücksichtigte Silbergehalt (0,2 at%), sondern auch der Fall einer dünnen Schicht berücksichtigt werden. Mit einer Anregungstiefe von ca. 0,93 μ m (Abschätzung nach [281], S.417), liegt das Anregungsvolumen bei einer gewählten Schichtdicke von 1 μ m für CuK α -Photonen jedoch nahezu vollständig innerhalb der Schicht.

Abbildung und Präparation mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB)

Das Funktionsprinzip einer FIB-Anlage ist dem eines REM vergleichbar. Im Unterschied zum REM rastert ein Ionenstrahl die Probe ab. Neben dem Abbilden (zumeist mit Elektronen; ausgeprägter Channelling-Kontrast) gestattet der fokussierte Ionenstrahl ein gezieltes Zerstäuben (Sputtern) der Oberfläche, wodurch eine Materialbearbeitung im Mikrometerbereich möglich ist. Des Weiteren können bestimmte Gase gezielt in die Kammer eingebracht und durch Ionenbeschuss aufgespalten werden. Die Spaltprodukte lagern sich auf der Oberfläche an, wodurch lokal Schichten (z.B. Pt, W) abgeschieden werden können. Die Untersuchungen wurden in einer FIB 200 (Fa. FEI) mit Ga⁺-Ionenstrahl durchgeführt.

¹in Zusammenarbeit mit Dr. L. Schramm

Für die Abbildung der Oberflächen wurden die ionenausgelösten Elektronen verwendet. Um insbesondere bei der Präparation von Schichtquerschnitten die Probenoberfläche zu schützen, wurden Platinschichten (metallorganisches Gas: $(\text{CH}_3)_3\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_9\text{Pt}$) *in-situ* erzeugt. FIB-Analysen werden stets durch eine Implantation von Ga^+ -Ionen sowie einer Amorphisierung des Materials in den Randbereichen begleitet.

Transmissionselektronenmikroskop (TEM)

TEM-Analysen wurden mit einem Tecnai F30 (Fa. FEI) durchgeführt². Das Gerät arbeitet mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV und ist mit einer Feldemissionskathode, einer „Super-twin alpha“-Objektivlinse, einer Rastereinheit (STEM) mit Hellfeld-, Dunkelfeld- und Weitwinkeldunkelfeldringdetektor (HAADF), einem Röntgenspektrometer (EDX, Edax EDAMIII mit „super ultra thin window“), einem abbildenden Energiefilter (Gatan GIF 200) sowie einer Multiscan CCD Kamera (Gatan MSC 794) ausgestattet. Die Präparation von durchstrahlbaren Proben erfolgte mit der FIB-Technik (Lamellenpräparation). Der Materialabtrag wird dabei in mehreren Schritten vorgenommen, wobei die Primärenergie der Ionen mit abnehmender Lamellendicke herabgesetzt wird. Dies hat den Vorteil, dass die Dicke der amorphisierten Randzone bis < 20 nm minimiert werden kann.

Rasterkraftmikroskop (AFM)

Für die Analyse der Oberflächenrauheit wurde ein Rasterkraftmikroskop (AFM) ULTRAObjective (Fa. SIS) verwendet. Als Rauheit einer Oberfläche wird die unregelmäßig oder regelmäßig wiederkehrende Abweichung von einer geometrisch idealen Form verstanden. Die Messungen erfolgten ausschließlich im berührungsfreien Modus („non-contact“, dynamisch). In dieser Betriebsart werden die langreichweitigen Kraftwechselwirkungen zwischen Probenoberfläche und AFM-Biegebalkenspitze für die Oberflächencharakterisierung genutzt. Bei der dynamischen Methode wird die Spitze zu resonanten Schwingungen angeregt. Als Messsignal dient die Verstimmung der Resonanzfrequenz [282]. Eine quantitative Beschreibung ist durch die Berechnung von Rauheitsparametern aus der gemessenen Topographie möglich, z.B. quadratischer Mittenrauwert (RMS-Rauheit).

4.2 Spektroskopische Verfahren

Optische Glimmentladungsspektroskopie (GD-OES)

Für Tiefenprofilanalysen³ mit HF-GD-OES [282] stand ein LECO SDP-750 mit Eigenbau HF-Quelle zur Verfügung. Bei der GD-OES trägt ein Ar-Plasma kontinuierlich das Probenmaterial ab (Sputterprozess: Rate bei Cu(Ag) ca. 250 nm/s), welches im Plasma elementspezifisch angeregt wird. Aus der zeitlich spektroskopischen Analyse werden Elementtiefenprofile erhalten.

² in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. T. Gemming (IFW Dresden)

³ in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. V. Hoffmann und Frau I. Wetzig (IFW Dresden)

Im Rahmen der Arbeit erfolgte die Messung an den Elementen (bzw. Emissionslinien) Kupfer ($\lambda_{\text{Cu}} = 327,3 \text{ nm}$), Silber ($\lambda_{\text{Ag}} = 338,2 \text{ nm}$), Tantal ($\lambda_{\text{Ta}} = 362,6 \text{ nm}$), Stickstoff ($\lambda_{\text{N}} = 174,2 \text{ nm}$), Silizium ($\lambda_{\text{Si}} = 288,1 \text{ nm}$), Sauerstoff ($\lambda_{\text{O}} = 130,2 \text{ nm}$), Wasserstoff ($\lambda_{\text{H}} = 121,5 \text{ nm}$), Schwefel ($\lambda_{\text{S}} = 180,7 \text{ nm}$), Argon ($\lambda_{\text{Ar}} = 415,8 \text{ nm}$) und Kohlenstoff ($\lambda_{\text{C}} = 156,1 \text{ nm}$). Eine Elementquantifizierung aus den Profilen wurde nicht vorgenommen und ist auch nicht in jedem Fall möglich (z.B. Wasserstoff). Die in der Arbeit dargestellten Tiefenprofile gestatten somit nur qualitative Vergleiche unterschiedlicher Elemente und semi-quantitative Vergleiche bei Einzelelementanalysen. Der Ar-Sputterprozess wirkt auf einer kreisförmigen Fläche von ca. $4,2 \text{ mm}^2$. Aus diesem Grund können geringe laterale Inhomogenitäten im Mikrometerbereich nicht aufgelöst werden. Das Profil des entstehenden Kraters beeinflusst direkt die Tiefenauflösung, wobei die Rauheit des Kraterbodens und die Form der Flanken bedeutende Parameter sind [283, 284]. In Abhängigkeit vom Materialsystem existieren noch sog. Fokussierungseffekte [285], welche zusätzliche negative Einflüsse verursachen können. Die Rauheit des Kraterbodens wird durch die variierenden Sputterraten unterschiedlicher kristallographischer Orientierungen sowie von Phasen beeinflusst. Um Variationen im Ar-Fluss und folglich in der Sputterrate auszugleichen, wurden alle Tiefenprofile auf das Ar-Signal normiert und zusätzlich auf die Intensität eines Referenzsignals (Si-Einkristall, Orientierung $\langle 100 \rangle$) korrigiert. Die Sputtertiefe wird bei GD-OES-Messungen mit der Sputterzeit korreliert. Ein Ausgleich von geringen Schichtdicken- und Sputterratenunterschieden wurde durch Anpassung der Zeitachse (x-Achse) an die Position des Ta-Signals des Barriersystems erzielt. Ist das Signal-Rausch-Verhältnis klein, wird das Rauschniveau in den entsprechenden Abbildungen dargestellt. Vorhandene Oberflächenkontaminationen können bei Zündung des Ar-Plasmas zu einer Überhöhung der Signalintensitäten führen. Aus diesem Grund können Oberflächenanreicherungen nicht in jedem Fall nachgewiesen werden. Die elementspezifischen Rauschniveaus der GD-OES-Signale wurden jeweils an einem Si-Einkristall (Orientierung $\langle 100 \rangle$) bestimmt. Alle Proben wurden vor einer GD-OES-Analyse in einem Luft-Niederdruckplasma gereinigt, um insbesondere kohlenstoffhaltige Spezies von der Oberfläche zu entfernen.

Photoelektronenspektroskopie (XPS)

Zur Aufklärung des Bindungszustandes von Schwefel in Cu(Ag)-Schichten wurde die Photoelektronenspektroskopie [282] eingesetzt⁴. Bei der XPS lösen eingestrahlte Röntgenphotonen Elektronen aus der Festkörperoberfläche aus. Durch Analyse der kinetischen Elektronenenergie lassen sich Rückschlüsse auf das chemische Element sowie auf Bindungszustände ziehen. Für die Untersuchungen stand eine PHI5600CI von Physical Electronics zur Verfügung (MgK α Strahlungsquelle (1253,6 eV; 15 kV, 350 W), Kammerbasisdruck: $2 \cdot 10^{-8} \text{ Pa}$). Die Elektronenenergie wurde bei einem Abnahmewinkel von 45° mit einem Halbkugelanalysator bei fester Passenergie für Übersichtspektren von 94 eV (Schrittweite: 0,8 eV) und für Multiplexmessungen von 29 eV (Schrittweite: 0,125 eV) bestimmt. Zusätzlich ermöglicht ein Ar-Ionenstrahl einen Materialabtrag für Tiefenprofilanalysen bzw. für die Beseitigung von Kontaminationsschichten.

⁴ in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. R. Reiche (IFW Dresden)

Auger-Elektronenspektroskopie (AES)

Die AES [282] verwendet die *Auger*-Elektronen, um örtlich hochaufgelöste Informationen über die chemische Oberflächenzusammensetzung zu erhalten. Die Untersuchungen wurden an der Mikrosonde PHI660 von Physical Electronics durchgeführt⁵. Es wurde mit einer Primärenergie von 10 keV und einem Elektronenstrom von 1 nA bis 10 nA gearbeitet. Der Abtrag der Probenoberfläche erfolgte durch Sputtern mit Ar-Ionen unter einem Einfallwinkel von 60° mit einer Energie von 1,5 keV.

Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS)

Die Sekundärionenmassenspektroskopie [282] wurde für die Analyse von O und H sowie für den Nachweis von Cl, ergänzend zu den GD-OES-Messungen, verwendet⁶. Bei der SIMS wird die Probenoberfläche durch Ionenbeschuss abgetragen, wobei die abgestäubten Atome, Partikel und Ionen mit einem Massenspektrometer identifiziert werden. Die Messungen wurden an einem PHI6300 (Quadrupolsystem) durchgeführt (Primärionen Cs⁺; 3,5 keV; 160 nA). Die analysierte Probenfläche betrug 300 µm x 300 µm. Problematisch sind auftretende Matrixeffekte, da diese in Abhängigkeit vom chemischen Oberflächenverhalten bzw. der Oberflächenzusammensetzung um Größenordnungen variieren können. Somit sind quantitative Aussagen zu den Elementkonzentrationen nicht direkt ableitbar. Die verwendeten Cs⁺-Ionen erzeugen eine hohe Sensitivität für die analysierten Elemente.

Atomabsorptionsspektrometrie (AAS)

Um Silber in den abgeschiedenen Cu(Ag)-Schichten zu quantifizieren, wurde die Atomabsorptionsspektrometrie (AAS 6 vario, Fa. Analytik Jena AG) eingesetzt⁷. Für die Analyse wurden die Schichten selektiv vom Substrat mit verdünnter Salpetersäure (HNO₃) abgelöst. Die Ermittlung des Kupfer- und Silbergehaltes erfolgte mit der Flammen-AAS und je nach Erwartungswert für Silber zusätzlich mit der Graphitrohrtechnik. Um den Silbergehalt der abgeschiedenen Schichten im Ausgangszustand charakterisieren zu können ist es erforderlich, den Anteil der Kupferkeimschicht zu korrigieren. Hierbei ergab sich ein Korrekturfaktor von $0,8936 \frac{\mu\text{g Cu}_{\text{Keimschicht}}}{\text{mg Substrat}}$ bis $0,9633 \frac{\mu\text{g Cu}_{\text{Keimschicht}}}{\text{mg Substrat}}$. Mit Ausnahme der Silbergehalte der Leiterbahnen sind alle in der Arbeit angegebenen Werte Gehalte des Ausgangszustandes. Die mit einer Wärmebehandlung (Gefügeentwicklung; Abschnitt 6.1.4) verbundene Integration der Kupferkeimschicht in die Cu(Ag)-Schicht führt zu einer Verringerung des Silbergehaltes um ca. 10 %.

⁵ in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. S. Baunack (IFW Dresden)

⁶ in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. S. Oswald (IFW Dresden)

⁷ in Zusammenarbeit mit Herrn Dr. J. Acker, Frau A. Voß, R. Buckan (IFW Dresden)

4.3 Röntgenstreuverfahren (XRD)

Die Untersuchung ausgewählter Gefügeeigenschaften (Gitterkonstante, Textur) erfolgte mit Röntgenweitwinkelbeugungsverfahren (XRD). Es wurde sowohl in symmetrischer Strahlführung (θ - 2θ -Messung) als auch mit streifendem Einfall (GA-XRD) gemessen. Die XRD-Verfahren erfassen die kristallinen Materialanteile. Es lassen sich Aussagen zur Phasenzusammensetzung (2θ -Peaklagen), zu Gitterparametern, zur Kristalltextur, zu Kristallitgrößen und mechanischen Spannungen erzielen. Die Messungen wurden an einem Philips X'Pert Pro mit *Euler*-Wiege, primärseitigem Röntgenspiegel, sekundärseitigem Kollimator und Graphitmonochromator durchgeführt. Es wurde eine CuK α -Strichfokus-Röntgenröhre ($\lambda = 0,15418$ nm, $I = 40$ mA, $U = 40$ kV) eingesetzt. Die detektierten Reflexe wurden zur Identifizierung mit der PDF-Datenbank (Powder Diffraction File [286]) verglichen. Die Bestimmung von Kristallitgrößen der Silberausscheidungen wurde an dem einzig messbaren $\{111\}$ -Reflex durchgeführt (keine *Williamson-Hall*-Auftragung möglich). Aus den symmetrischen 2θ - θ -Messungen lassen sich durch Auswertung der Peakbreiten nach der *Scherrer*-Formel [287] (Gleichung 4.1) die Kristallitgrößen d in Normalenrichtung zur Probenoberfläche abschätzen. Zur Auswertung wurde die Näherung in der *Cauchy*-Form verwendet. Gleichung 4.1 enthält einen elastischen Verzerrungsanteil (z.B. Versetzungen, Fremdatome) von $2 \cdot \Delta\epsilon \sin \theta$ [288,289], wobei lokale Spannungsfelder (Eigenspannungen III. Art [290]) eine statistische Fluktuation der Netzebenenabstände um einen Mittelwert hervorrufen. Der Korngrößenanteil $\frac{\lambda K}{2d}$ (mit $K \approx 1$) resultiert aus der endlichen Anzahl von reflektierenden Netzebenen.

$$FWHM_{\theta} \cdot \cos \theta \approx \frac{\lambda K}{2d} + 2 \cdot \Delta\epsilon \sin \theta \quad (4.1)$$

Unter der Annahme, dass die Ausscheidungen hinreichend klein sind, wurde auf den Verzerrungsanteil verzichtet (Unterschätzung der mittleren Korngrößen möglich). Die gerätebedingte Peakverbreiterung wurde an Si-Einkristallen am $\{111\}$ - und $\{400\}$ -Reflex bestimmt, linear interpoliert und entsprechend korrigiert. Die röntgenographische Spannungsanalyse nach der $\sin^2 \psi$ -Methode [290,291] erfolgte sowohl bei Kupfer als auch bei Silber am $\{111\}$ -Reflex, wobei eine genaue Messung durch präzise Probenjustage mit Reflektrometriemethoden (exakte Ermittlung der Probenhöhe sowie der 2θ - und ω -Nulllage) erzielt werden konnte. Für Kupfer wurden die von *Eigenmann et al.* experimentell bestimmten röntgenelastischen Konstanten ($s_1 = -1,81$ TPa $^{-1}$, $s_2 = 15,74$ TPa $^{-1}$) verwendet, während diese für Silber aus der Steifigkeitsmatrix mit $C_{11} = 122$ GPa $^{-1}$, $C_{12} = 92$ GPa $^{-1}$, $C_{44} = 45,5$ GPa $^{-1}$ [292] zu $s_1 = -2,57$ TPa $^{-1}$ und $s_2 = 21,98$ TPa $^{-1}$ berechnet wurden. Aus den Messungen mit positiven sowie negativen Kippwinkeln ψ ($\sin^2 \psi = 0,1 \cdot i$ mit $i = 0, 1, \dots, 9$) wurde die dehnungsfreie Gitterkonstante extrahiert [293]. Bei Kupfer waren höher indizierte Reflexe zugänglich, welche sich auf Grund der größeren Peaklagenverschiebungen prinzipiell besser für die Analyse eignen würden. Allerdings sind die röntgenelastischen Eigenschaften von Reflexen mit $\{h \neq k \neq l\}$ in diesem Fall anisotrop und führen zu Nichtlinearitäten zwischen $\sin^2 \psi$ und dem Netzebenenabstand [294,295] (Abb. 6.10 auf Seite 74). Kristallographische Vorzugsorientierungen (Texturen) in Cu(Ag)-Schichten wurden anhand von Polfigurenschnitten untersucht. Die Intensitätsverläufe im Bereich $-80^\circ \leq \psi \leq 80^\circ$ ($\Delta\psi = 0,2^\circ$) wurden mit festem 2θ -Winkel in symmetrischer Strahlführung für die Kupferreflexe $\{111\}$ ($2\theta = 43,24^\circ$), $\{200\}$ ($2\theta = 50,54^\circ$) und $\{311\}$ ($2\theta = 89,80^\circ$) aufgezeichnet.

Andere Reflexe wiesen entweder eine Überlagerung mit dem intensiven {400}-Si-Substratreflex oder ein unzureichendes Signal-Rausch-Verhältnis auf. Die Untersuchung der Phasenzusammensetzung, speziell der dünnen Barrierschichten, wurde mit GA-XRD ($\omega = 2^\circ$) durchgeführt, um ein größeres Anregungsvolumen und geringere Störeinflüsse durch das Substrat zu erzielen.

4.4 Substratkrümmungsmessungen

Die Untersuchung der thermomechanischen Eigenschaften erfolgte unter Verwendung der Substratkrümmungsmethode [93]. Schichten auf einem Substrat stehen zumeist unter mechanischen Spannungen. Diese üben eine Kraft (bzw. Biegemoment) auf das Substrat aus, welche zu einer Verkrümmung des Schicht-Substratverbundes führt. Ist die Schichtdicke h_f gegenüber der Substratdicke h_s hinreichend klein, so wird der Krümmungsradius nur durch die Materialeigenschaften (biaxialer Elastizitätsmodul M_s) des Substrates bestimmt. Der Krümmungsradius ist mit der Schichtspannung nach *Stoney* [296] gemäß Gleichung 4.2 verknüpft.

$$\sigma_f = \frac{1}{6} \cdot \frac{E_s}{1 - \nu_s} \cdot \frac{h_s^2}{h_f} \cdot \left(\frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_0} \right) \quad (4.2)$$

Die *Stoney*-Gleichung behält bis $h_f/h_s \leq 0,1$ ihre Gültigkeit [297], was die Anwendung im Rahmen der Arbeit rechtfertigt. Für Substratkrümmungsmessungen sind Substrate mit isotropen biaxialen Moduln erforderlich [298]. Die im Rahmen der Arbeit eingesetzten <100>-orientierten Si-Einkristallscheiben erfüllen diese Bedingung mit $M_s = 180,5$ GPa [299], wobei die vorhandenen thermischen Siliziumoxidschichten einen vernachlässigbaren Einfluss auf die elastischen Eigenschaften ausüben. Neben den Substrateigenschaften erfordert eine akkurate Spannungsbestimmung die genaue Kenntnis der Schichtdicke, welche hinreichend homogen sein sollte. Die intrinsischen Schichtspannungen nach der Abscheidung wurden aus dem Krümmungsradienunterschied von unbeschichtetem und beschichtetem Substrat mit Gleichung 4.2 errechnet. Die Messung der Krümmungsradien erfolgte über dem Durchmesser (Rotation $8 \times 45^\circ$) laseroptisch in einem FLX 2400 (Fa. Tencor Instruments). Der Fehler der Spannungsbestimmung beträgt für die untersuchten Proben ca. ± 20 %. Die Ermittlung der Spannungsänderung in Abhängigkeit von Temperatur (maximal 500°C) und Zeit wurde in einer Eigenbauanlage, welche in [300] ausführlich beschrieben ist, durchgeführt. Die Krümmungsmessung erfolgte ebenfalls laseroptisch unter Vakuumbedingungen ($\leq 10^{-3}$ Pa) an Streifen (59 mm x 6 mm), welche entlang der <100> Richtung aus dem Substrat mit Anritzen und Brechen [301] präpariert wurden. Die Heiz- und Kühlrate betrug $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$, wobei sich diese auf Grund der Ofenwärmekapazität beim Abkühlen ab Temperaturen $\leq 180^\circ\text{C}$ verringert. In Abhängigkeit der Schichtdicke (250 nm bis 1000 nm) können Spannungsunterschiede von 0,5 MPa bis 1,0 MPa registriert werden. Unter Einbeziehung sämtlicher Messfehler ergibt sich ein Fehler von bis zu ± 50 MPa für die Absolutspannungslage. Der Spannungsnullpunkt kann bis auf ± 25 MPa anhand von Spannungsrelaxationskurven, die bei verschiedenen Spannungsniveaus und Temperaturen bestimmt wurden, ermittelt werden. Eine umfassende Fehlerbetrachtung findet sich in [98]. Druckspannungen werden nachfolgend mit negativem und Zugspannungen mit positivem Vorzeichen angegeben.

4.5 Bestimmung elektrischer Eigenschaften dünner Schichten

Die Bestimmung der elektrischen Eigenschaften unter ambienten Bedingungen erfolgte nach der Methode von *van der Pauw* [4, 302] an Cu(Ag)-Proben der Fläche $1 \times 1 \text{ cm}^2$. Die Stromspeisung (I) bzw. Spannungsmessung (U) erfolgte wechselseitig mit vier Sonden (A, B, C, D) an beliebigen Punkten des Umfangs. Der spezifische elektrische Widerstand ρ ergibt sich gemäß Gleichung 4.3 und ist direkt an die Homogenität und die genaue Bestimmung der Schichtdicke h_f geknüpft. Für den ermittelten Widerstandswert kann ein maximaler Fehler von $\pm 10\%$ angenommen werden.

$$\exp\left(-\frac{\pi \cdot h_f}{\rho} \cdot R_1\right) + \exp\left(-\frac{\pi \cdot h_f}{\rho} \cdot R_2\right) = 1 \quad \text{mit} \quad R_1 = \frac{U_{DC}}{I_{AB}}, R_2 = \frac{U_{AD}}{I_{BC}} \quad (4.3)$$

Zur Ermittlung der temperaturabhängigen Widerstandsentwicklung von Cu(Ag) Schichten sowie bei Elektromigrationsexperimenten erfolgte die Widerstandsbestimmung nach der Vierpunktmethode [4, 303] unter Vakuumbedingungen ($p \leq 10^{-3} \text{ Pa}$) an Kammstrukturen und Leiterbahnen. Bei dieser Messmethode ist die Stromspeisung von der Spannungsmessung entkoppelt. Der spezifische Widerstand ergibt sich aus den Geometrieparametern (Leiterlänge l_L bzw. -breite b_L) nach Gleichung 4.4:

$$\rho = R \cdot \frac{A}{l} = \frac{U}{I} \cdot \frac{b \cdot h_f}{l}. \quad (4.4)$$

4.6 Wärmebehandlungen

Die im Rahmen der Arbeit an Cu(Ag)-Proben durchgeführten Wärmebehandlungen erfolgten weitgehend unter Vakuumbedingungen ($p \leq 10^{-3} \text{ Pa}$). In Anlehnung an die Untersuchung des Spannungs-Temperaturverhaltens erfolgte die Temperung zumeist zyklisch bis max. 500°C , z.T. mit eingeschobenen Haltezeiten und mit Heiz- bzw. Kühlraten von $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$. Abweichungen von diesen Bedingungen sind im nachfolgenden Text vermerkt. Bezüglich der Temperzyklen bedeutet z.B. die Angabe $3 \times 500^\circ\text{C}$, dass die entsprechende Probe drei Wärmebehandlungszyklen bis 500°C mit einer Heiz- bzw. Kühlrate von $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ durchlaufen hat. Die Bezeichnung $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ steht hingegen für eine Wärmebehandlung mit einer Haltezeit von 2 h bei einer Glühtemperatur von 500°C .

HERSTELLUNG VON CU(AG)-DÜNNSCHICHTEN

5.1 Grundlagen der ECD von Cu(Ag)-Schichten/Legierungsschichten

Für die allgemeinen Grundlagen der elektrochemischen Beschichtung bzw. der Elektrochemie sei auf die entsprechende Literatur [4, 138–140, 304, 305] verwiesen. Das gleichzeitige Abscheiden verschiedener Ionen aus wässrigen Lösungen an einer Elektrode wird bei vielen elektrochemischen Beschichtungen beobachtet, wobei insbesondere die Wasserstoffabscheidung zu erwähnen ist. Die Umsetzung von positiv geladenen Ionen (z.B. Cu^{2+} , Ag^+) findet an der Kathode statt. Für schwefelsaure Kupferelektrolyte wird in der Literatur [139, 306] eine Stromausbeute von 100 % angegeben, was bedeutet, dass neben der Kupferabscheidung keine weiteren Sekundärprozesse an der Kathode ablaufen. Entscheidend für das gleichzeitige Abscheiden von Ionen an einer Elektrode sind neben dem gleichen Vorzeichen der Ladung auch deren elektrochemische Potentiale [4]. Sind diese ungefähr gleich bzw. lassen sie sich über Komplexbildung der entsprechenden Ionen einander annähern, so ist eine gemeinsame Abscheidung möglich bzw. unumgänglich. Auskunft über die Annäherung der Abscheidopotentiale geben die Elektrodenpotential-Stromdichte-Kurven. Bei Kupfer ($E^\circ = 0,34 \text{ V}$) und Silber ($E^\circ = 0,80 \text{ V}$) liegen die Abscheidopotentiale zunächst zu weit auseinander. Deshalb wird bei der Elektrolyse zuerst nur das edle Silber abgeschieden. In Abhängigkeit von der Ag-Ionenkonzentration kann bei fortgeführter Steigerung der Abscheidespannung der Strom nicht mehr vollständig von den Silberionen getragen werden, da die Bereitstellung entladungsfähiger Silberionen durch die Diffusion bzw. Konzentration im Elektrolyten beschränkt wird (Grenzstromdichte). Um eine weitere Zunahme des Stromes zu erzielen, muss die Abscheidespannung so weit erhöht werden, bis das Abscheidopotential der nächst edleren Komponente (Kupfer) erreicht wird. Durch Steigerung der Stromdichte wird somit in zunehmendem Maße das unedlere Kupfer an der Kathode mit abgeschieden, wobei allerdings die Abscheiderate des edleren Silbers unverändert bleibt. Die Zusammensetzung der wachsenden Schicht hängt neben der verwendeten Stromdichte von folgenden Parametern ab:

- Konzentration der Kupfer- bzw. Silberionen (bzw. deren Aktivität: *Nernst'sche Gleichung* [4])
- Elektrolytbadbewegung/Konzentrationsprofile innerhalb des Bades
- Elektrolyttemperatur
- depolarisierend bzw. polarisierend wirkende Additive

5.2 ECD-Beschichtungsapparatur

Für die galvanische Abscheidung von Cu(Ag)-Schichten auf Si-basierten Substraten wurde eine elektrochemische Beschichtungsapparatur entwickelt¹ (Abb. 5.1). Die Konstruktion der Anlage erfolgte nach folgenden Kriterien:

- Beschichtung auf Substraten mit mindestens 75 mm Durchmesser
- Abscheidung aus einem schwefelsauren CuSO₄-basierten Elektrolyten
- Einsatz geringer Elektrolytmengen zur Minimierung der Betriebskosten (Chemikalienmenge und -entsorgung)
- homogene Beschichtung
- hohe Reinheit der Schichten (Vermeidung von Kontaminationsquellen)
- Variation ausgewählter Beschichtungsparameter (z.B. Stromdichte, Elektrodenabstand, Elektrolytströmung)

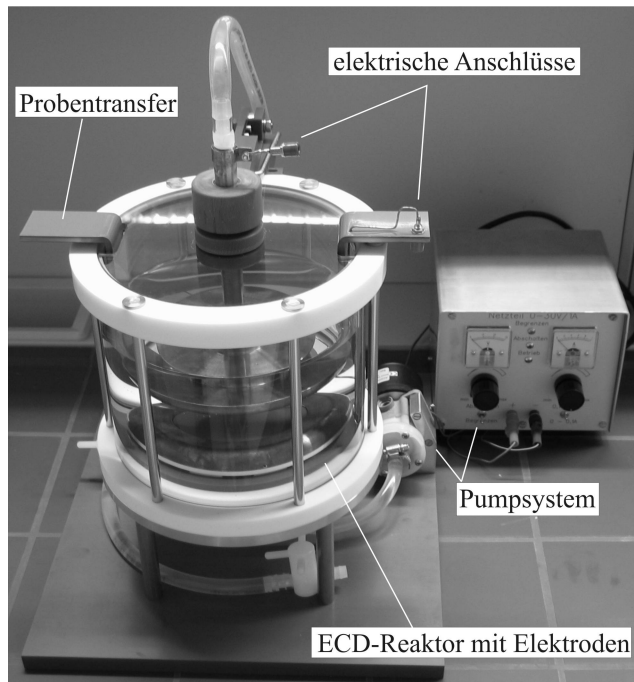


Abb. 5.1: Entwickelte Anlage zur homogenen elektrochemischen Abscheidung von Cu(Ag)-Schichten auf Substrate mit einem Durchmesser von maximal 100 mm.

Die eingesetzten Materialien, die mit dem Elektrolyten in direktem oder engem Kontakt stehen wurden so gewählt, dass diese sich chemisch inert gegenüber der Elektrolytlösung verhalten (z.B. PVC, Teflon, Polypropylen).

ECD-Reaktor

Der ECD-Reaktor besteht aus einem transparenten Duranglaszylinder, der von einem Teflonring bzw. einer Teflonplatte gefasst und mit Vitonringen gedichtet ist. Die Gesamtkonstruktion wird zusätzlich durch einen Aluminiumring an der Unterseite sowie durch seitliche Al-Stäbe versteift.

¹ siehe Anhang

Der Reaktor ist bezüglich seiner Längsachse rotationssymmetrisch (mit Ausnahme des Probentransfers). Ein Betrieb der Anlage ist mit einem Elektrolytvolumen von 1,5 l bis 3,5 l möglich. Zur Vermeidung von Kontaminationen sowie aus Sicherheitsgründen (Spritzschutz) ist der Reaktor mit einer Abdeckung versehen (Material: Polystyrol).

Elektrolytumwälzung

Während der Abscheidung verringert sich in ruhenden Elektrolyten die Konzentration der entsprechenden Ionen am Substrat gegenüber der Konzentration im Inneren des Elektrolyten, was wesentlich durch die innere Konvektion bzw. Diffusion bestimmt wird und Inhomogenitäten bei der Abscheidung hervorrufen kann. Des Weiteren kann der Transport der zu entladenden Ionen aus dem Inneren des Elektrolyten an die Substratoberfläche zum begrenzenden Faktor für die Stromdichte werden bzw. das Abscheidepotential oder die Überspannung signifikant erhöhen. Befindet sich das Substrat in vertikaler Position, ist mit der Ausbildung eines Konzentrationsgradienten und folglich mit einer stetigen Schichtdickenvariation in vertikaler Richtung zu rechnen [307]. Weitaus bessere Konzentrationsprofile werden bei horizontaler Anordnung erzielt. Eine Möglichkeit die Konzentrationsprofile über dem Substrat zu homogenisieren bzw. ortsfeste Konzentrationsgradienten zu unterbinden, ist die Umwälzung des Elektrolytbades. Zur gezielten Bewegung des Elektrolyten ist die Anlage mit einem speziellen Pumpsystem ausgestattet. Dieses System ermöglicht das Absaugen des Elektrolyten im Zentrum des Reaktorbodens und die zentrale Zuführung durch die Gegenelektrode. Die Elektrolytströmung kann gezielt durch variable Düsen beeinflusst werden. Das Pumpsystem ermöglicht Durchflussraten von $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ bis $7,5 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$. Mit den im Rahmen der Arbeit entwickelten Düsen war es jedoch nicht möglich, eine deutlich positive Wirkung auf die Homogenität der Schichtdicke oder die Oberflächenrauheit zu erzielen. Daher wurde diese Option nicht genutzt.

Elektrodensystem

Das Elektrodensystem beeinflusst maßgeblich das elektrische Feld und somit die (primäre) Stromdichteverteilung über dem Substrat. Obwohl lokale Variationen in der Stromdichteverteilung durch die Streufähigkeit des Elektrolyten ausgeglichen werden können, bleibt die Geometrie und Anordnung der Elektroden ein sehr bedeutender Einflussfaktor auf die Schichtdickenhomogenität. Insbesondere an Kanten ergibt sich eine Bündelung der elektrischen Feldlinien und folglich eine höhere Stromdichte (Abscheiderate). Zur Realisierung einer homogenen Beschichtung befindet sich das Elektrodensystem, bestehend aus Gegen- und Arbeitselektrode (Material: Kupfer), in horizontaler Anordnung (Abb. 5.2). Die Gegenelektrode (Anode) ist im Reaktordeckel flexibel verankert, so dass eine Variation des Elektrodenabstandes im Bereich von 0 mm bis 70 mm realisiert werden kann. Elektrolyte verhalten sich wie *Ohm'sche* Widerstände, weshalb die lokale Stromdichte umgekehrt proportional zum lokalen Elektrodenabstand ist [139].

Die Arbeitselektrode (Kathode) besteht aus dem eigentlichen Substrat und einer speziell geformten Teflonhalterung mit Kupferring, der das Substratmaterial elektrisch an dessen Oberfläche kontaktiert. Die ringförmige Ausbildung dieser Elektrode führt zu einer Verlagerung der inhomogenen, kantennahen elektrischen Feldbereiche vom Substrat auf den Elektrodenring. Zur Minimierung von Kanteneffekten wurden alle kritischen Elektrodenbereiche abgerundet. Eine Simulation² des elektrischen Potentialfeldes bei Verwendung einer Arbeitselektrode für die Beschichtung von Substraten mit 100 mm Durchmesser ist in Abb. 5.2 dargestellt. Die Simulation wurde für einen CuSO_4 -basierten, schwefelsauren Elektrolyten³, einen Elektrodenabstand von 30 mm und eine angelegte elektrische Arbeitsspannung von 1 V durchgeführt. Die Feldverteilung zwischen den Elektroden ist weitgehend homogen, wobei die inhomogenen Bereiche in der äußeren Zone des Elektrodenringes liegen. Durch diese Art der Kontaktierung wird ein Randstreifen von ca. 2 mm am Substrat von der Abscheidung abgeschrmt. Im Rahmen der Arbeit wurde sowohl ein Arbeitselektrodensystem für die Beschichtung von Substraten mit 75 mm als auch von 100 mm Durchmesser entwickelt. Das Einschleusen der Arbeitselektrode in den Elektrolyten erfolgt über ein Transfersystem (Material: PVC).

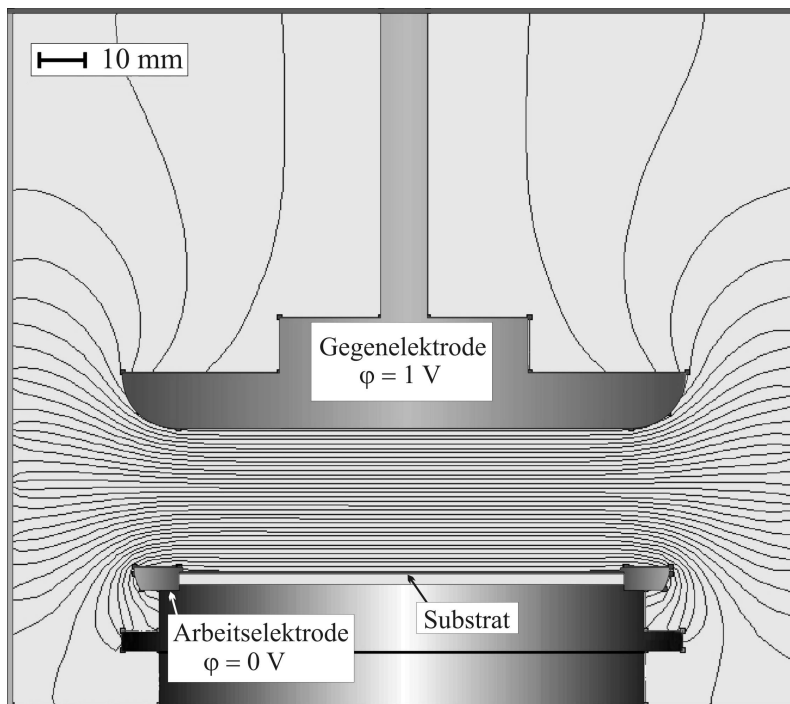


Abb. 5.2: Elektrische Potentialverteilung innerhalb des ECD-Reaktors bei einer Spannung von 1 V und einem CuSO_4 -basierten Elektrolyten. Im Bereich des Substrates ist der Potentialverlauf weitgehend homogen.

² Software *Cell-Design* (L-Chem Inc.)

³ 0,24M CuSO_4 ; 1,8M H_2SO_4 ; $\rho = 1,82 \Omega \text{ cm}$

5.3 Der Cu-Ag-Elektrolyt

In Anlehnung an die elektrochemische Herstellung reiner Kupferschichten wurde für die Erzeugung von Cu(Ag)-Schichten ein schwefelsaurer Elektrolyt verwendet. Die Grundzusammensetzung entspricht dem kommerziellen Elektrolyten Cubath[®] SC (Fa. Enthone GmbH). Dieser Elektrolyt wurde in seiner Zusammensetzung speziell für die Erzeugung von Leiterbahnen für ULSI-Anwendungen konzipiert. Für die Verbesserung der Qualität der Kupferabscheidung werden von Enthone die Additive Cubath[®] SC MD und Cubath[®] SC LO70/30 empfohlen. Diese Additive wurden dem Elektrolyten für die Cu(Ag)-Abscheidung in der für den reinen Kupferbeschichtungsprozess optimierten Konzentration beigemischt. Als Lieferant für Silberionen wurde dem Elektrolyten zusätzlich AgNO₃ zugeben, welches in der Elektrolytlösung in Ag⁺- und NO₃⁻-Ionen dissoziiert. Obwohl Chlor eine bedeutende Rolle für die Kupferabscheidung spielt [139, 145, 153], ist die Existenz von Cl⁻-Ionen in einer wässrigen Lösung gemeinsam mit Ag⁺-Ionen nur schwer möglich. Ag⁺- und Cl⁻-Ionen reagieren im Elektrolyten unter Bildung des schwer löslichen Salzes AgCl (weißer Niederschlag). Auf Grund des geringen Löslichkeitsproduktes von $1,7 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2 \text{l}^{-2}$ [138] würde bei Zugabe eines der Ionen das andere jeweils in seiner Konzentration im Elektrolyten stark verringert werden. Um entsprechend hohe Silberionenkonzentration gewährleisten zu können, musste auf die Zugabe von Chlor verzichtet werden. Die Abwesenheit von Chlor im Elektrolyten ist als kritisch für die Abscheidung zu betrachten, da nicht nur die Cu-Abscheidung direkt, sondern auch die Wirkung bestimmter Additivkomponenten beeinflusst werden kann (z.B. PEG). Der Einfluss von Ag⁺- und NO₃⁻-Ionen auf den Beschichtungsprozess ist nicht bekannt. Der für die Cu(Ag)-Abscheidung verwendete Elektrolyt setzt sich wie folgt zusammen:

- **Kupfer-Basiselektrolyt**
 - 67 g·l⁻¹ CuSO₄ · 5H₂O (entspricht 17 g·l⁻¹ Cu)
 - 170 g·l⁻¹ H₂SO₄
 - bidestilliertes Wasser (H₂O_{bidest.})
- **elektrolytische Additive**
 - 8 ml·l⁻¹ Cubath[®] SC MD (Fa. Enthone GmbH)
 - 2 ml·l⁻¹ Cubath[®] LO 70/30 (Fa. Enthone GmbH)
- **Silberquelle**
 - 0 ml·l⁻¹ bis 20 ml·l⁻¹ AgNO₃ Lösung (0,1 M)

Bei der verwendeten Konzentration von CuSO₄ kann davon ausgegangen werden, dass Stromausbeuten von nahezu 100 % erreicht werden. Nach Kanani [139] arbeiten schwefelsaure Kupfersulfatelektrolyte bei Raumtemperatur ab einem Kupfergehalt von ca. 8 g·l⁻¹ bereits mit dieser Ausbeute. Die eingesetzte Menge an Kupfer liegt noch deutlich unterhalb der Löslichkeitsgrenze von ca. 54 g·l⁻¹. Aus diesem Grund ist nicht mit dem Auftreten von erhöhten Rauheiten und Poren, die auf das Ausfällen von CuSO₄ zurückzuführen sind, zu rechnen.

Das als Kupfersulfatquelle verwendete Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (Qualität: zur Analyse, Fa. Merck KGaA) erfüllt die Anforderungen nach DIN 50972.

Die zugesetzte Schwefelsäure erhöht die Leitfähigkeit sowie die Makrostreufähigkeit des Elektrolyten und verhindert die Ausbildung von oxidischen Schichten [137]. Es wurde chemisch reine Schwefelsäure (Qualität: zur Analyse, Fa. Merck KGaA) gemäß DIN 50973 zugegeben.

Die genaue chemische Zusammensetzung der Additive ist nicht bekannt und kann auf Grund der zahlreichen Zusätze und deren Modifikationen nur schwer bestimmt werden. Cubath® SC LO 70/30 ist ein Additiv, das die Duktilität verbessern und die Rauheit verringern soll. Das Additiv enthält bereits eine Chlorionenkonzentration von ca. $0,7 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$, die vor Anwendung im Elektrolyten durch Zugabe von AgNO_3 ausgefällt wurde. Die Anwesenheit von Chlor sowie der Anwendungsbereich deuten darauf hin, dass dies ein wachstumshemmendes Additivgemisch ist. Chemische Analysen⁴ zeigen, dass es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um eine Mischung aus PEG und einer stickstoffhaltigen Komponente (z.B. JGB) handelt. Laut Hersteller Enthone ist der Gesamtgehalt an metallischen Verunreinigungen (z.B. Eisen, Blei, Chrom) $< 1,4 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Das zweite Additiv Cubath® MD scheint hingegen zu den wachstumsfördernden Additiven zu gehören und aus mindestens zwei funktionellen Komponenten zu bestehen. Eine der Komponenten konnte zweifelsfrei als SPS identifiziert werden. Bei der zweiten Komponente handelt es sich um ein Polymer, was allerdings nicht näher charakterisiert werden konnte. Die Mengen an metallischen Verunreinigungen ist bei diesem Zusatz gemäß Hersteller $< 2 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$.

5.4 Substratmaterial

Basismaterial

Den Kern des Substrates bilden p-dotierte Siliziumeinkristallscheiben⁵ (Si-Wafer) der Fa. *CrysTec GmbH Kristalltechnologie* mit einer $\langle 100 \rangle$ -Kristallorientierung in Normalenrichtung zur Oberfläche. Es wurden sowohl Wafer mit 76 mm (exakt 3 Zoll) als auch mit 100 mm Durchmesser verwendet. Bei den 76 mm-Scheiben betrug die Dicke 375 μm und bei den 100 mm-Scheiben 525 μm . In beiden Fällen war jeweils die Vorderseite poliert und die Rückseite geätzt. Durch thermische Oxidation wurde auf beiden Seiten jeweils eine 1 μm dicke, dielektrische amorphe SiO_2 -Schicht erzeugt. Die thermische Oxidschicht auf der Unterseite verhindert das elektrochemische Beschichten der Rückseite, da auf Grund der isolierenden Eigenschaften dieser Schicht eine Entladung von Ionen vollständig unterbunden wird.

Diffusionsbarrieren

Als Barriersystem wurden Ta-basierte Schichtsysteme, mit TaN/Ta als Hauptsystem (vgl. Abschnitt 3.1.2), eingesetzt. Die Herstellung erfolgte mit DC-Sputtern⁶. Einen Überblick über die verwendeten Systeme gibt Tab. 5.1. Die Aufzählung, z.B. Ta/TaN, stellt die Stapelfolge der Schichtmaterialien, ausgehend vom Substrat, dar. Die Stöchiometrieverhältnisse lassen sich hieraus nicht entnehmen und sind, soweit bekannt, in Tab. 5.1 gegeben.

⁴persönliche Mitteilungen von Herrn M. Stangl (IFW Dresden)

⁵Dotierung mit Bor; spezifischer elektrischer Widerstand $> 1 \Omega\text{cm}$

⁶in Zusammenarbeit mit Herrn U. Merkel (IHM, TU Dresden); siehe Anhang

Tab. 5.1: Übersicht über die eingesetzten Barriersysteme

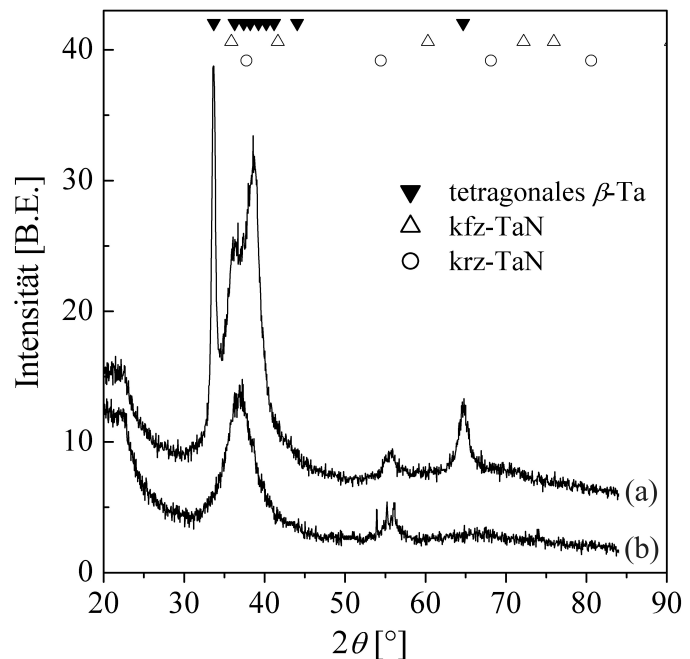
Barriersystem	Beschreibung
Ta/TaN	30 nm β -Ta; folgend 50 nm krz-TaN ^a
TaSiN	10 nm amorphes Ta ₅₆ Si ₁₉ N ₂₅ ^a
TaN/Ta/TaN	20 nm kfz-Ta ₂ N ₁ ; 150 nm α -Ta; 20 nm kfz-Ta ₂ N ₁ ^b
TaN/Ta	20 nm kfz-Ta ₂ N ₁ ; folgend 200 nm α -Ta ^b

(a) ganzflächige Beschichtungen (Kapitel 6 und 7)

(b) EM-Teststrukturen (Kapitel 8)

Die Systeme TaN/Ta/TaN und TaN/Ta (b) stellen einen Spezialfall dar, da diese für den Anwendungsfall der *Blech*-Strukturen konzipiert wurden. Eine ausführliche Beschreibung und Charakterisierung dieser Schichten erfolgt in Kapitel 8. Aus diesem Grund ist die folgende Diskussion auf die Systeme Ta/TaN und TaSiN (a) beschränkt. Die für die Cu(Ag)-Abscheidung zur Verfügung gestellten Substrate mit Ta/TaN-Barrierschicht wurden für die Untersuchung der Herstellungseigenschaften, der Gefügeeigenschaften und der thermomechanischen Eigenschaften von Cu(Ag)-Schichten eingesetzt. Die GA-XRD-Messungen in Abb. 5.3 zeigen, dass die Ta-Schicht aus metastabilem, tetragonalem Ta (β -Phase) besteht, wie dies bei Abscheidung einer Ta-Schicht auf SiO₂ bei ungeheiztem Substrat zu erwarten ist (Abschnitt 3.1.2). Die genaue Bestimmung der kristallographischen Struktur der TaN-Schicht ist deutlich anspruchsvoller.

Abb. 5.3: GA-XRD-Messung an einer (a) PVD-Ta/TaN- sowie einer (b) TaN-Barrierschicht.



Der Vergleich mit einer gleichartig abgeschiedenen reinen TaN-Schicht zeigt, dass nur zwei Röntgenreflexe mit entsprechender Intensität dem TaN zuzuordnen sind. Die TaN-Reflexlagen sind am besten mit der krz-TaN-Phase in Übereinstimmung zu bringen, wobei das Diffraktogramm von nanokristallinem kfz-TaN signifikant abweicht (Abb. 8.9 auf Seite 141). Die genaue 2θ -Position der Reflexe wird durch die Menge an eingebautem Stickstoff beeinflusst [28] (z.B. durch Änderung von Gitterkonstanten und intrinsischen Spannungszuständen).

Die TaSiN-Barrierschicht wurde für die röntgenographische Untersuchung des Einbaus von Silber in das Kupfergefüge verwendet (Abschnitt 6.2). Diese amorphe Barriere besitzt den Vorteil, dass keine störenden Röntgenreflexe existieren, die den untersuchten Ag-{111}-Reflex überlagern könnten, wie dies im Falle von Ta- bzw. TaN-Schichten der Fall ist. Die eingesetzte TaSiN-Schicht entspricht sowohl in der Herstellung als auch in ihren Eigenschaften den von *Hübner* et al. [16, 17] beschriebenen Ta₅₆Si₁₉N₂₅-Schichten (Nomenklatur gemäß *Hübner*: TaSiN2) .

Kupferkeimschicht

Die für die elektrochemische Kupferabscheidung benötigte Kupferkeimschicht (Dicke 100 nm) wurde mit PVD⁷ [305]) aufgebracht. Die Erzeugung der Keimschicht erfolgte ohne Vakuumunterbrechung nach Aufbringung des Barriersystems, um Kontaminationen zu vermeiden. Für die Kupferkeimschicht kann davon ausgegangen werden, dass die Schicht gemäß dem *Van-de-Merwe*-Modell wächst und der Wachstumsmodus mit zunehmender Schichtdicke in ein *Stransky-Krastanov*-Wachstum übergeht [308]. Die Dicke dieser Schicht beträgt 100 nm, was nicht nur eine vollständige Bedeckung, sondern auch einen hinreichend geringen und homogenen elektrischen Widerstand der Substratoberfläche garantiert. Der spezifische elektrische Widerstand der Substratoberfläche von 2,4 $\mu\Omega\text{cm}$ entstammt auf Grund der hochohmigen TaN-Unterlageschicht nahezu vollständig der Kupferkeimschicht. Der erhöhte Widerstand gegenüber kompaktem Kupfer ist den Geometriebeschränkungen zuzuschreiben (Abschnitt 3.1.3). Die Kupferkeimschicht besitzt sowohl eine morphologische als auch eine kristallographische Anisotropie. Hervorgerufen durch das Schichtwachstum ist das Gefüge feinkörnig und zumeist kolumnar, wobei die mittlere Korngröße bei ca. 50 nm bis 70 nm liegt (Abb. 5.4).

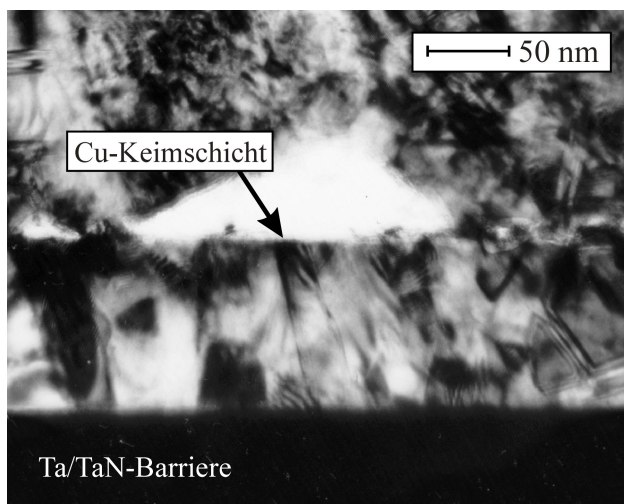


Abb. 5.4: TEM-Abbildung der Kupferkeimschicht mit bereits aufgebracht Cu(Ag)-Schicht im Bereich einer Grenzflächenpore (mittig).

Kristallographisch weisen die Schichten eine ausgeprägte und für PVD-Kupferschichten typische {111}-Fasertextur auf (Abb. 5.5). Die für einen bestimmten Röntgenreflex detektierten Röntgenphotonen entstammen bei θ - 2θ -Messungen einer gleichartig indizierten Netzebene, die parallel zur Oberfläche orientiert ist. Deshalb enthalten Peakintensitäten Informationen über die Anteile von kristallographischen Orientierungen in Normalenrichtung. Von der Kupferkeimschicht wurden der {111}-, {200}- und {311}-Peak mit symmetrischer Strahlführung detektiert.

⁷in Zusammenarbeit mit Herrn U. Merkel (IHM, TU Dresden); siehe Anhang

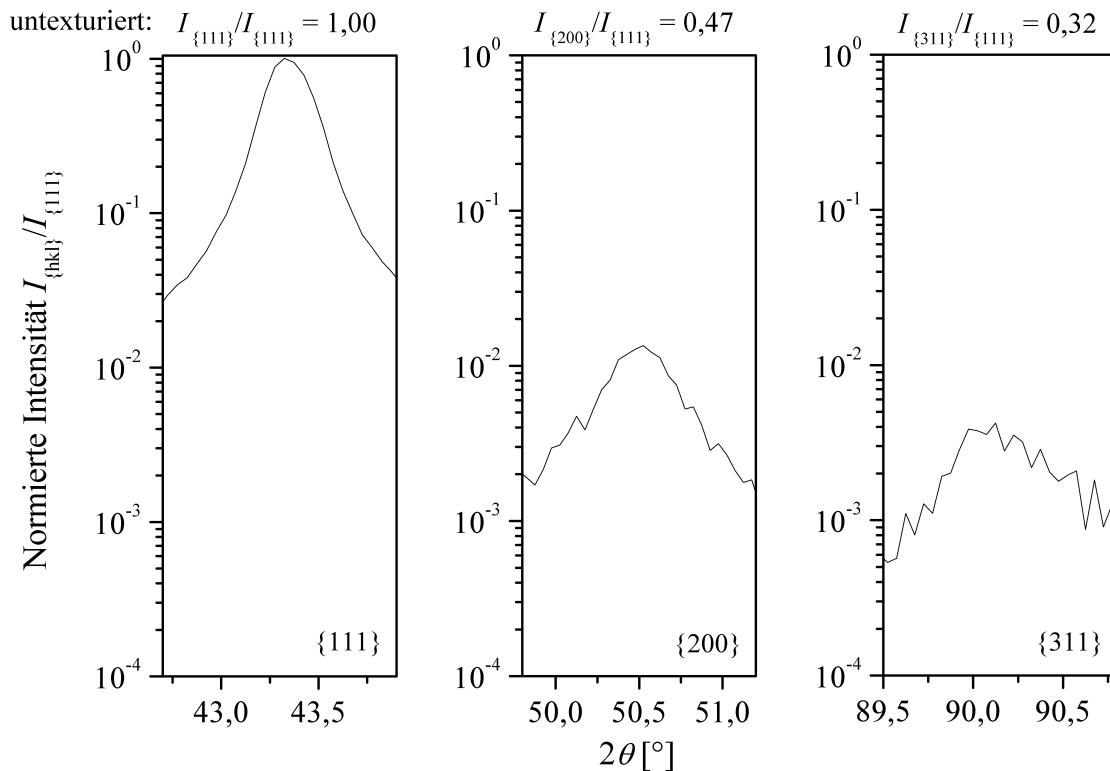


Abb. 5.5: Vergleich der normierten röntgenographischen Peakintensitäten der $\{111\}$ -, $\{200\}$ - und $\{311\}$ -Reflexe der Kupferkeimschicht mit den Intensitäten von untexturiertem Kupfer.

Im Vergleich mit den Intensitätsverhältnissen, die sich für untexturiertes Kupfer ergeben, weist die Keimschicht deutlich geringere Intensitäten der $\{200\}$ - und $\{311\}$ -Reflexe bei entsprechender Erhöhung der $\{111\}$ -Reflexintensität auf. Die Ausprägung dieser $\{111\}$ -Fasertextur hängt wesentlich von der Oberflächenenergie des Schicht- und Substratmaterials sowie deren Grenzflächenenergie ab. Somit wird die Stärke der Textur nicht nur durch die Beschichtungstechnologie und die vorherrschenden Prozessparameter beeinflusst, sondern auch durch die Wahl des Unterlagematerials (Barrierschicht) bestimmt [160].

5.5 Cu(Ag)-Beschichtungsprozess/Beschichtungsparameter

Vor der Beschichtung wurde das Substrat bzw. die Oberfläche der Kupferkeimschicht durch Ätzen (Dauer ca. 25 s) in einer verdünnten Schwefelsäure (10 %ig) aktiviert. Bei diesem Aktivierungsprozess wird insbesondere die natürliche Kupferoxidschicht in einer Säure-Base-Reaktion ($\text{CuO} + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) entfernt. Da sich beim Einbringen des Substrates in die Elektrolytlösung das gelöste Silber bereits freiwillig abscheiden würde, ist diese Zeit möglichst gering zu halten. Die Abscheidung der Cu(Ag)-Schichten erfolgte bei konstantem Stromfluss mit Stromdichten von $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ und $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$. Diese Stromdichten sind hoch genug, um eine Abscheidung von Silber im Grenzstromfall innerhalb des gesamten Beschichtungszeitraumes zu gewährleisten (Abschnitt 5.1). Die Regelung des Abscheidopotentials erfolgt automatisch durch die Stromquelle. Unter Stromfluss erfolgt an der Kathode die gleichzeitige Entladung sowohl von Silber ($\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$) als auch von Kupfer ($\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$).

Bis zu einer AgNO_3 -(0,1 M)-Zugabe von $30 \text{ ml} \cdot \text{l}^{-1}$ zum Elektrolytbad ergibt sich eine lineare Korrelation zwischen der AgNO_3 -Menge pro Elektrolytvolumen (V_{AgNO_3}) und der Ag-Konzentration (c_{Ag}) in der Schicht, wobei der Anstieg der Geraden durch die verwendete Stromdichte sowie durch die Kupferionenkonzentration beeinflusst wird. Nach *Strehle* [309] kann der Silbereinbau durch eine zugeschnittene Größengleichung beschrieben werden (Gleichung 5.1), ohne dass die Gleichgewichtsreaktionen im Elektrolyten und die Reaktionskinetiken benötigt werden.

$$\frac{c_{\text{Ag}}}{[\text{at}\%]} = C_1 \cdot \frac{V_{\text{AgNO}_3}}{[\text{ml} \cdot \text{l}^{-1}]} \cdot \frac{j^{C_2}}{[\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}]} \quad (5.1)$$

Die dimensionslosen Konstanten C_1 und C_2 sind insbesondere von den jeweiligen Elementkonzentrationen in der Elektrolytlösung abhängig und müssen bei Änderung der entsprechenden Prozessparameter jeweils neu bestimmt werden. Für den verwendeten Elektrolyten ergeben sich diese zu $C_1 = 75 \cdot 10^{-3}$ und $C_2 = -0,19$.

Wie in Abschnitt 5.2 diskutiert, wird die Schichtdickenverteilung auf dem Substrat von der primären Stromdichteverteilung beeinflusst. Aus der Berechnung der elektrischen Potentialverteilung kann eine Abschätzung der entsprechenden Stromdichteverteilung und somit der Abscheideraten (Schichtdicken) vorgenommen werden (Abb. 5.6). Die Simulation der Schichtdickenverteilung zeigt, dass mit größeren Inhomogenitäten nahe der elektrischen Kontaktierung im äußeren Randbereich zu rechnen ist, welche sich mit zunehmendem Elektrodenabstand verringern. Eine große Bedeutung hinsichtlich der Anwendung (z.B. EM-Strukturen, Substratkrümmungsmessung) hat die Schichtdickenverteilung. Hierbei entsteht bei geringen Elektrodenabständen ein konvexes Schichtdickenprofil, welches mit zunehmendem Elektrodenabstand in ein konkaves Profil übergeht. Die höchste Schichtdickenhomogenität wird im Übergangsbereich zwischen konvexem und konkavem Profil bei einem Arbeitsabstand von ca. 30 mm bis 40 mm erreicht. Die berechneten Schichtdickenverteilungen in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand konnten allerdings im Experiment im Rahmen der Fehler nicht eindeutig nachgewiesen werden (Abb. 5.7). Die Schichtdicke wurde über dem Durchmesser an fünf Positionen anhand von FIB-präparierten Schichtquerschnitten (15 Werte pro Querschnitt) ermittelt (Fehler: $\pm 5 \%$). Es konnte keine Abhängigkeit der Schichtdickenhomogenität vom Silbergehalt, vom Elektrodenabstand und von der verwendeten Stromdichte (nicht dargestellt) beobachtet werden. Die nachfolgenden Beschichtungen wurden deshalb mit einem festen Elektrodenabstand von ca. 35 mm durchgeführt, der ungefähr dem Optimum der Simulation entspricht. Die globale Schichtdickenvariation resultiert aus lokalen, statistischen Stromdichteunterschieden und die lokale Verteilung (im Bereich des FIB-Querschnittes) aus der Oberflächenrauheit. Die Standardabweichung vom Mittelwert, als Maß für die globale Homogenität, war für alle untersuchten Schichten stets $\leq 7 \%$.

Im Kontakt mit dem Elektrolyten löst sich die Kupferanode in der Elektrolytlösung. Dies resultiert aus dem Angriff durch die Schwefelsäure, aber auch der NO_3^- -Ionen (Salpetersäure). Das Anodenmaterial steht mit dem gelösten CuSO_4 in einem Lösungsgleichgewicht. Das bei der kathodischen Metallabscheidung aus dem Elektrolyten entfernte Kupfer wird somit durch Lösen von Kupfer aus dem Anodenmaterial wieder ersetzt, so dass der Kupfergehalt innerhalb der Anwendungsdauer der Elektrolytlösung als nahezu konstant angesehen werden kann.

Abb. 5.6: Verteilung der Schichtdicke über dem Substratdurchmesser in Abhängigkeit vom Elektrodenabstand. Der Abschätzung liegt eine zuvor berechnete Potentialverteilung (Abb. 5.2) zugrunde.

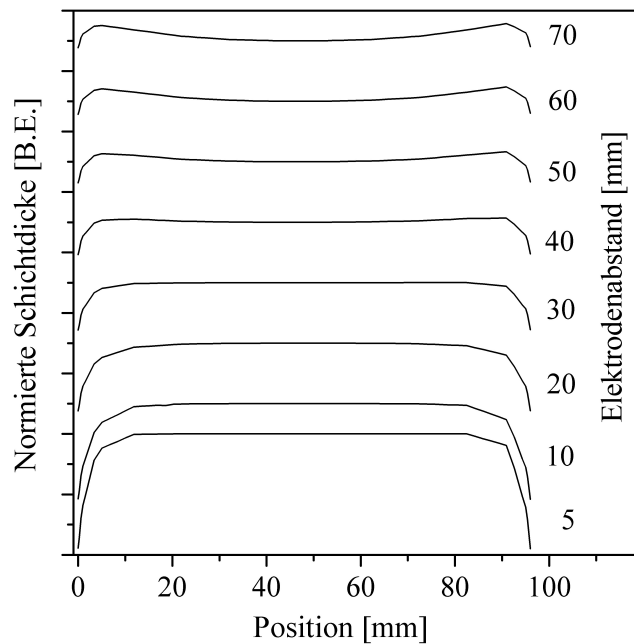
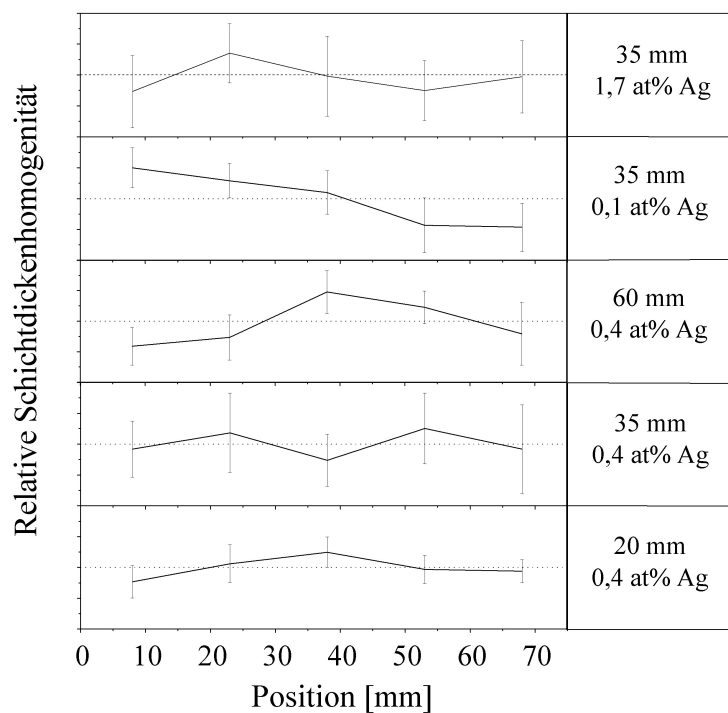


Abb. 5.7: Verteilung der Schichtdicke über dem Substratdurchmesser. Ausgehend vom Mittelwert (gepunktete Linie) beträgt der Darstellungsbereich der Ordinate $\pm 0,2$. Variiert wurden der Silbergehalt und der Elektrodenabstand bei einer Stromdichte von 5 mA/cm^2 .



Neben den zweiwertigen Kupferionen werden allerdings auch einwertige Kupfer(I)-Ionen aus der Kupferanode gelöst. Diese einwertigen Ionen können in der Elektrolytlösung zu metallischem Kupfer und Kupfer(II)-Ionen disproportionieren. Der so entstehende feine Kupferniederschlag kann bei längeren bzw. nachfolgenden Abscheidungen durch Ablagerung auf dem Substrat zu einer Aufrauung der Oberfläche führen. Um eine Ausbreitung dieses Niederschlages im Elektrolyten einzudämmen, wurde die Anode nach jeder Beschichtung mit destilliertem Wasser gereinigt. Während der Abscheidung wurde die Anode des Weiteren in ein polymeres säurefestes Textil eingebettet, um die Ausbreitung des Kupferniederschlages auf die unmittelbare Anodenumgebung zu beschränken. Nach beendeter Beschichtung wurden Elektrolytlösung und Elektroden aus der ECD-Anlage entfernt und getrennt voneinander gelagert, da sonst die stetige Auflösung des Kupferelektrodenmaterials durch Säureangriff zu einer kontinuierlichen Erhöhung der Kupferkonzentration führt.

GEFÜGE- UND STRUKTUREIGENSCHAFTEN

6.1 Cu(Ag)-Gefügeentwicklung

6.1.1 Wachstumscharakteristika von Cu(Ag)-Schichten

Die elektrochemische Abscheidung erfolgt bei Raumtemperatur und wird in erster Linie durch die Wanderung der Kationen vom Inneren des Elektrolyten zur Kathode bestimmt. Die hydratisierten Ionen dringen in die elektrochemische Doppelschicht ein, werden in dieser dehydratisiert und an der Kathode zu Metallatomen reduziert, was zu deren Adsorption auf der Kathodenoberfläche führt. Ein derartiges ad-Atom diffundiert über die Substratoberfläche, bis es in einer elektrochemischen Gleichgewichtsreaktion desorbiert oder sich an einer energetisch günstigen Wachstumsstelle am Substrat (Keimbildung) bzw. an bereits bestehenden Wachstumskeimen anlagert [304].

Um das Wachstum von Cu(Ag)-Schichten zu charakterisieren, wurden Abscheidungen mit unterschiedlichen Beschichtungszeiten vorgenommen (Abb. 6.1). Nach ca. 65 s lassen sich nur einzelne Inseln und noch keine homogen aufgewachsene Schicht erkennen. Mit fortschreitender Beschichtungszeit wachsen diese Inseln und agglomerieren, wodurch sich eine geschlossene Schicht (Dicke ca. 300 nm) ausbildet. Das ausgeprägte Inselwachstum deutet darauf hin, dass die Wechselwirkung zwischen Substratoberfläche und ad-Atom gering ist oder die Wachstums- bzw. Entladebedingungen lokal stark variieren. Obwohl die spezifischen freien Oberflächenenergien der Substratoberfläche (Kupferkeimschicht) und des Adsorbats als gleich zu betrachten sind, wird das Wachstum wesentlich von der Grenzflächenenergie am Übergang zwischen Schicht und Substrat bestimmt. Das Inselwachstum resultiert primär aus Änderungen der Keimschichtoberfläche, z.B. durch Oxidbedeckung (ungenügende Substrataktivierung), Adsorption von elektrolytischen Additiven, Anreicherung von Ag durch freiwillige Abscheidung und Wirkung der NO_3^- -Ionen. Als Folge dieser Grenzflächenbeschaffenheit sollten die ad-Atome eine höhere Mobilität auf der Oberfläche besitzen, was zu Anhäufungen und schließlich zur Ausbildung von dreidimensionalen Inseln führt. Folglich ist davon auszugehen, dass für den Gesamtvorgang die Oberflächendiffusion der ad-Atome an die entsprechenden Wachstumspunkte sowie die gehemmte Keimbildung geschwindigkeitsbestimmend sind. Eine prinzipielle Beschreibung des Inselwachstums ist z.B. mit dem *Volmer-Weber*-Modell [310] möglich. Die unterschiedlichen Volumina und Wachstumsraten der einzelnen Inseln führen nach ihrer Agglomeration zu einer erhöhten Rauheit der Schicht. Diese kann im Verlauf des Schichtdickenzuwachses nicht mehr vollständig ausgeglichen werden. Für die im Rahmen der Arbeit untersuchten Cu(Ag)-Schichten ergaben sich RMS-Rauheiten von 20 nm bis 80 nm.

Die Rauheit verringert sich geringfügig mit steigender Stromdichte, vergrößert sich aber deutlich mit steigendem Silbergehalt (gleichzeitige Erhöhung der NO_3^- -Konzentration). Sowohl der Wachstumsmodus als auch die Erhöhung der Rauheit können auf das unzureichende Wirken von Additiven zurückgeführt werden. Insbesondere die glanzbildenden Komponenten, wie PEG, könnten betroffen sein (Abschnitt 5.3 auf Seite 55). Ein Vergleich mit den Oberflächenrauheiten von reinen Kupferschichten, die aus einem Elektrolyten mit vergleichbarer Zusammensetzung (allerdings ohne AgNO_3 , aber mit Cl^- -Ionen) abgeschieden wurden zeigt, dass die RMS-Rauheiten mit ca. ≤ 8 nm deutlich geringer ausfallen [194]. Dies ist ein Hinweis auf eine Störung der Additivkomposition, z.B. durch die Anwesenheit von AgNO_3 im Fall der Cu(Ag)-Schichten.

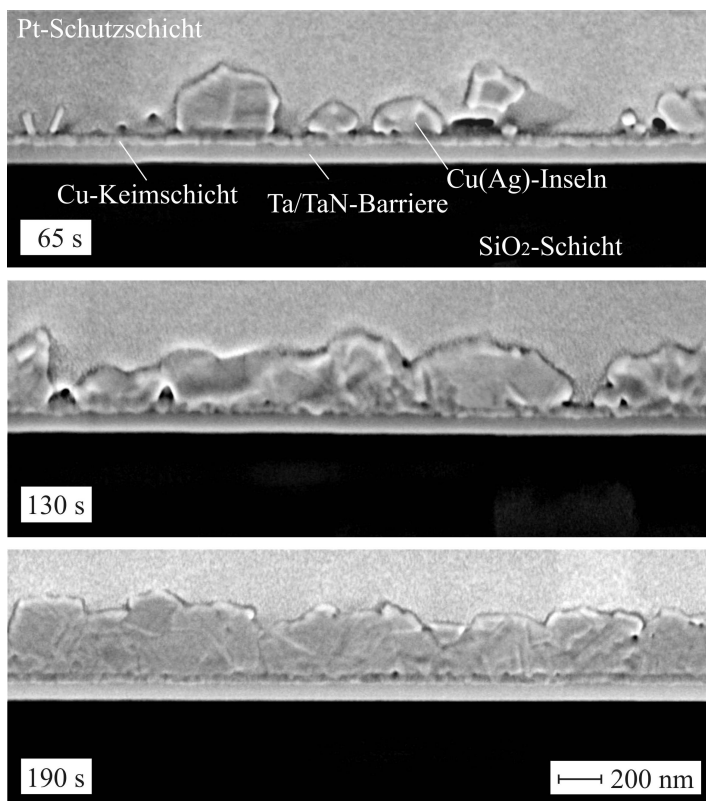


Abb. 6.1: Schichtquerschnitte (45° gekippt) der Gefügemorphologie in Abhängigkeit von der Beschichtungszeit. Die Querschnitte entstammen unterschiedlichen Proben.

Die Rauheit der Schichten stellt bei sonst entsprechend guten Gefügeeigenschaften kein ernsthaftes Problem für die Anwendung in der Mikroelektronik dar. Im mikrotechnologischen Ablauf folgt nach der Abscheidung ein Polierschritt mit CMP (Abschnitt 8.1.5 auf Seite 144), der davon nicht signifikant beeinflusst wird. Ein kritisches Problem ist die hohe Porendichte. Diese ist mit dem Insel-Wachstumsmodus der Cu(Ag)-Schichten verbunden. Poren entstehen durch Abschattungseffekte an den Wachstumsinseln bzw. bei deren Agglomeration beim Dickenzuwachs. Neben Poren in der späteren Leiterbahn, sind insbesondere Poren im Grenzflächenbereich kritisch (Abb. 5.4 auf Seite 58), da diese nicht nur die mechanische Haftfestigkeit vermindern, sondern auch zu einer Erhöhung der Grenzflächendiffusion in diesen Bereichen und damit zu einer Förderung von Elektromigrationseffekten beitragen können.

Trotz der Beimengung von Silber und etwaiger Verunreinigungen sind die Kupferkeimschicht und die Cu(Ag)-Schicht als chemisch hinreichend ähnlich zu betrachten. Beim Schichtwachstum können somit Homoepitaxiebeziehungen auftreten [311].

Ein derartiges Kristallwachstum kann lokal anhand von FIB-Schichtquerschnitten vermutet werden, wurde jedoch nicht genauer untersucht. Nach dem Aufbringen der Schicht ist die feinkörnige Kupferkeimschicht im Gefügequerschnitt noch deutlich zu erkennen. Gemäß der Einteilung von *Mattox* [312] für Grenzflächen kann in diesem Stadium der Übergangsbereich einem Monoschicht/Monoschicht-Übergang zugeordnet werden. Da die Kupferkeimschicht und die Cu(Ag)-Schicht ineinander mischbar sind, besitzt dieser Übergang ein hohes Potential zur Ausbildung einer Diffusionsgrenzfläche.

6.1.2 Cu(Ag)-Gefügemorphologie im Ausgangszustand

Der Ausgangszustand des Gefüges einer Cu(Ag)-Schicht nach der Abscheidung ist in Abb. 6.2 dargestellt. In diesem Zustand kann die Kornmorphologie als feinkristallin und nicht kolumnar beschrieben werden, auch wenn in lokalen Bereichen des Schichtquerschnittes Körner beobachtbar sind, deren geometrische Ausdehnung in Normalenrichtung der Schichtdicke entspricht.

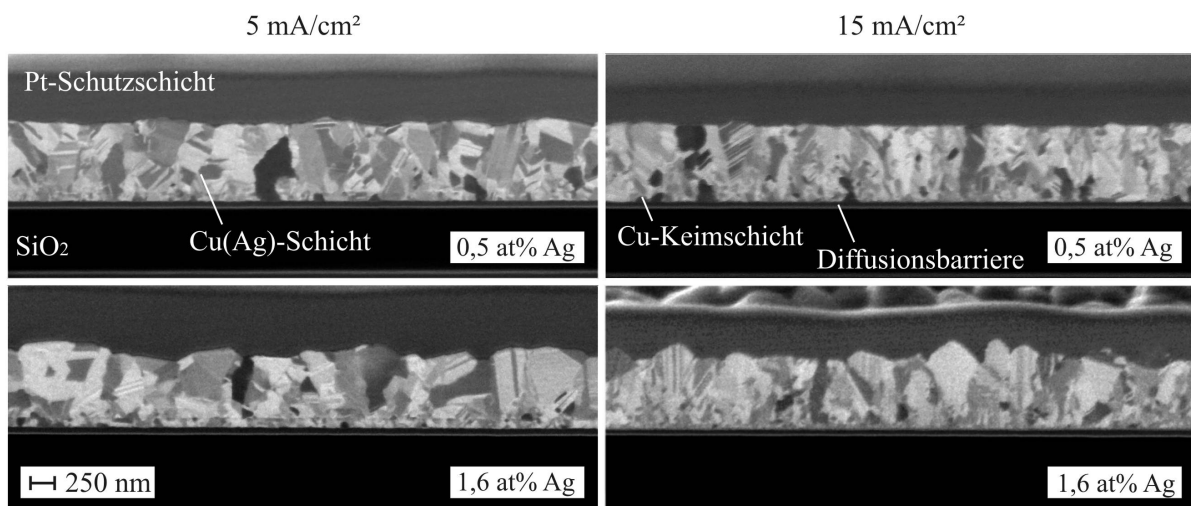


Abb. 6.2: Ausgangsgefüge von Cu(Ag)-Schichten im Querschnitt (45° gekippt) in Abhängigkeit vom Silbergehalt und von der zur Abscheidung verwendeten Stromdichte.

In Abhängigkeit von der Stromdichte, aber auch vom Silbergehalt, können Unterscheidungsmerkmale in den Gefügecharakteristika gefunden werden. Mit zunehmender Stromdichte verkleinert sich die mittlere Korngröße, während sie sich mit zunehmendem Silbergehalt anscheinend vergrößert. Dieser Trend wird von den Ergebnissen einer linearen quantitativen Auswertung der Korngröße [313], die in Tab. 6.1 zusammengefasst sind, gestützt. Die Korngrößen im Ausgangszustand der Cu(Ag)-Schichten sind lognormalverteilt (monomodal). Für die quantitative statistische Beurteilung wurden jeweils ca. 250 Körner evaluiert. Mit der Variation der elektrischen Abscheidestromdichte ist eine Änderung der Überspannung (Elektrodenpolarisation) verbunden. Die Überspannung ist als der Unterschied in den Elektrodenpotentialen bei Stromfluss und im stromlosen Zustand definiert. Bei der elektrochemischen Beschichtung können verschiedene Überspannungsarten auftreten [151]: (i) die Durchtrittsüberspannung, (ii) die Diffusionsüberspannung, (iii) die Kristallisationsüberspannung und (iv) die Reaktionsüberspannung. Die Gesamtüberspannung einer Elektrode ist gleich der Summe aller auftretenden Überspannungsarten.

Bei der elektrochemischen Cu(Ag)-Abscheidung dominieren die Kristallisations- und die Diffusionsüberspannung. Durch Erhöhung der Stromdichte (Erhöhung des Abscheidopotentials) wird eine größere Ladungsträgeranzahl benötigt, welche durch einen Stofftransport vom Inneren des Elektrolyten zur Elektrode begrenzt bzw. behindert wird.

Probe	d [nm]
$5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	
0,5 at% Ag	220 nm
1,6 at% Ag	240 nm
$15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$	
0,5 at% Ag	180 nm
1,6 at% Ag	210 nm

Tab. 6.1: Lineare mittlere Korngröße von Cu(Ag)-Schichten in Abhängigkeit vom Silbergehalt und von der verwendeten Stromdichte.

Des Weiteren deutet das Inselwachstum darauf hin (Abschnitt 6.1.1), dass die Kristallisation von Keimen auf der Oberfläche gehemmt sein kann. Eine derartige Hemmung der Oberfläche steht auch in Einklang mit der beobachteten Polykristallinität der Schichten im Querschnittsprofil. Hierbei wachsen einzelne Keime bzw. Körner nicht kontinuierlich weiter. Statt dessen setzt auf deren Oberfläche eine erneute Keimbildung ein. Mit zunehmender Stromdichte j vergrößert sich auch die Überspannung η . Die exakte Korrelation zwischen beiden Größen hängt primär von den wirkenden Überspannungsarten ab [304], kann aber im Allgemeinen mit Gleichung 6.1 beschrieben werden [173]:

$$-\eta = q_1 + q_2 \cdot \log j \quad (6.1)$$

Die kinetischen Parameter q_1 und q_2 hängen von den Beschichtungsbedingungen ab. Mit größer werdender Überspannung erhöhen sich die Keimbildungsgeschwindigkeit und die Keimdichte auf der Oberfläche. Demzufolge ist die mittlere Inselgröße bei deren Agglomeration um so kleiner, je größer die Stromdichte ist. Eine Erhöhung der AgNO_3 -Konzentration im Elektrolyten wirkt der Verringerung der mittleren Korngröße entgegen. Ursache dieses Effektes kann z.B. die verstärkte Auflösung von Cu(Ag)-Keimen auf der Oberfläche durch das Wirken der NO_3^- -Ionen im Elektrolyten sein. Hierdurch tritt eine Verringerung der Keimdichte und damit eine Vergrößerung der mittleren Inselgröße ein.

6.1.3 Stabilität des Cu(Ag)-Gefüges im Ausgangszustand

Die elektrochemische Abscheidung von Kupfer erfolgt unter ständiger Zufuhr von Energie (unfreiwillige Reaktion). Aus diesem Grund befindet sich das Cu(Ag)-Gefüge nach der Abscheidung nicht im thermodynamischen Gleichgewicht und kann somit als metastabiler Zustand beschrieben werden. Metastabile Gefüge können sich in Abhängigkeit von der Zeit verändern, wie dies bei reinen Kupferschichten beobachtet wird („self-annealing“-Effekt; Abschnitt 3.4.2).

Die Stabilität des Ausgangsgefüges von Cu(Ag)-Schichten wurde in einem Zeitraum von einhundert Tagen während der Auslagerung bei Raumtemperatur untersucht. Es konnten keine Änderungen der mittleren Korngröße, der elektrischen Eigenschaften, der intrinsischen Spannungen oder der chemischen Zusammensetzung beobachtet werden. Die Anwesenheit von Silberionen bzw. die geänderte Additivwirkung (verstärkter Einbau von Additivmolekülen) verhindert somit das Auftreten eines „self-annealing“-Effektes bei Cu(Ag)-Schichten. Der von *Mullins* [314,315] beschriebene Mechanismus der Furchenbildung zur Stabilisierung der Kornstruktur scheidet als Ursache aus, da dieser Mechanismus nur dann effektiv zur Wirkung kommt, wenn die Korngröße vergleichbar mit der Schichtdicke und die Kornstruktur kolumnar ist [316]. Das Ausbleiben des „self-annealing“-Effektes könnte auf die Wirkung von in den Korngrenzen gelösten Atomen, Molekülen und Partikeln zurückgeführt werden, welche die Mobilität der Korngrenze deutlich herabsetzen. *Zener* [317] beschrieb dies, indem er annahm, dass die jeweils an den Korngrenzen anhaftenden Partikel die Korngrenzenenergie gemäß deren Belegungsdichte verringern. Die hemmende Wirkung auf das Kornwachstum entsteht durch das Gleichgewicht eines Druckes, der einerseits von den Partikeln und andererseits vom Kornwachstum ausgeht. Die Wirkung von Partikeln ist von deren Verteilung, Größe und Geometrie abhängig [318,319]. Für eine gegebene Partikelgröße δ_p lässt sich die maximal blockierbare Korngröße d_b in Abhängigkeit des Volumenanteils f_p unter der Annahme einer homogenen Partikelverteilung gemäß Gleichung 6.2 abschätzen.

$$d_b = \frac{4}{3} \cdot \frac{\delta_p}{f_p} \quad (6.2)$$

Für Cu(Ag)-Schichten können Korngrößen im Bereich von 50 nm bis 300 nm beobachtet werden (Abschnitt 6.1.2). Abbildung 6.3 macht deutlich, dass dieser Korngrößenbereich durch Partikel in der Größe eines Silberatoms (0,144 nm) blockiert („gepinnt“) werden kann, sobald der in den Korngrenzen gelöste Anteil eine Konzentration von 0,2 at% übersteigt. Neben Silber werden aber auch Verunreinigungen in die Schichten eingebaut (Abschnitt 6.5 auf Seite 84). Diese tragen auch zu einer Stabilisierung bei, so dass die Silberkonzentration geringer ausfallen kann, um eine gefügestabilisierende Wirkung zu entfalten. *Bai et al.* berichten, dass die Konzentration von Verunreinigungen in elektrochemisch abgeschiedenen Kupferschichten Werte von 0,1 at% übersteigen kann. Cu(Ag)-Schichten scheinen noch höhere Konzentrationen an Verunreinigungen aufzuweisen, wie Untersuchungen im Rahmen der Arbeit belegen (Abschnitt 6.5.4). Bei den Betrachtungen zur Stabilisierung der Gefügestruktur und folglich zum Ausbleiben des „self-annealing“-Effektes ist die Einfachheit des angesetzten Modells zu beachten. Andere Wechselwirkungen zwischen den Korngrenzen und den Verunreinigungspartikeln, wie Ausscheidungsbildung bzw. -auflösung, Erhöhung des freien Korngrenzenvolumens, aber auch der Einfluss von großen eingebauten Additivmolekülen sowie Gitterdefekten (Leerstellen, Versetzungen) bringen Unsicherheiten in die Abschätzung. Die zeitliche Stabilität des Cu(Ag)-Gefüges bei Raumtemperatur führt dazu, dass ein Kornwachstum bzw. eine Gefügeentwicklung experimentell nur unter Wärmeeinwirkung erzielt werden kann.

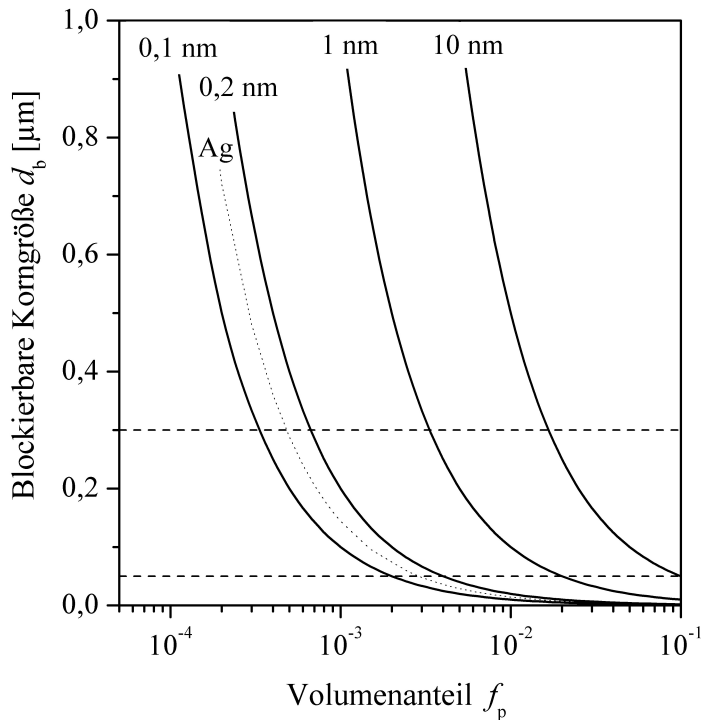


Abb. 6.3: Abschätzung der maximal blockierbaren Korngröße in Abhängigkeit des Partikelradius und des Volumenanteils der Partikel nach [318, 319]. Zusätzlich ist eine Kurve für das Element Silber ($\delta_p = 0,144$ nm) sowie eine für die Cu(Ag)-Schichten charakteristischer Korngrößenbereich dargestellt.

6.1.4 Änderung der Kornmorphologie unter Wärmeeinwirkung

Unter Wärmeeinwirkung wird bei Cu(Ag)-Schichten eine Vergrößerung der mittleren Korngröße beobachtet (Abb. 6.4), die zu einer Verringerung des Korngrenzenvolumens, der Defektdichte (Abschnitt 6.6) sowie der Konzentration von Verunreinigungen (Abschnitt 6.2) führt. Das ursprüngliche polykristalline, nichtkolumnare Gefüge wandelt sich in ein teilkolumnares Gefüge mit monomodal verteilter Korngröße um (Abb. 6.5).

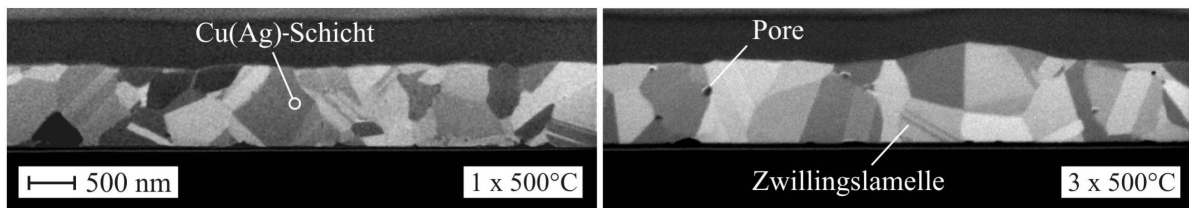
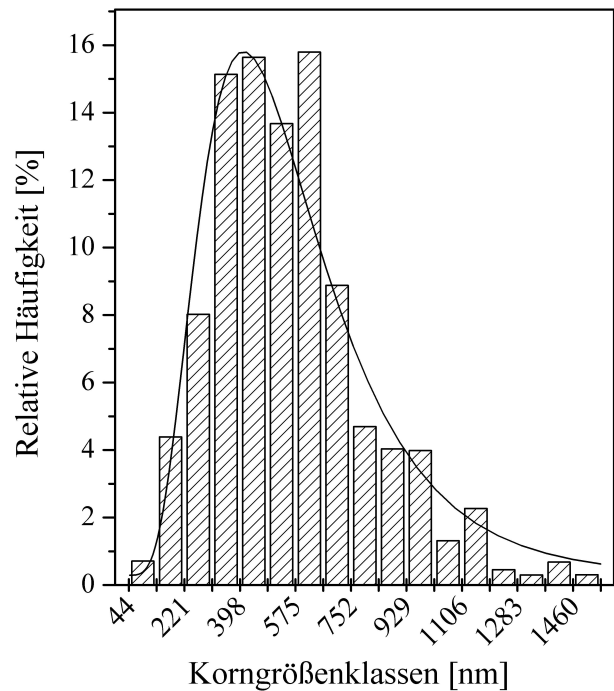


Abb. 6.4: FIB-Querschnittsabbildung (45° gekippt) der Änderung des Gefüges nach Wärmeeinwirkung in einer Cu(0,5 at% Ag)-Schicht. Die Abscheidung erfolgte mit $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die Kupferkeimschicht, die im Ausgangszustand als separate Schicht vorhanden war, wird bei der Gefügeentwicklung vollständig in das Cu(Ag)-Gefüge integriert. Nach dem Aufheizen, z.B. einer Cu(0,5 at% Ag)-Probe auf 500°C ($4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$), ist eine Vergrößerung der Korngröße auf 470 nm zu beobachten. Nach zwei weiteren Temperzyklen bis 500°C ergibt sich eine weitere geringfügige Erhöhung der mittleren Korngröße auf 550 nm. Die Gefügeentwicklung in Cu(Ag)-Schichten läuft folglich primär während des ersten Temperaturzyklus ab. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den in Abschnitt 6.6 dargestellten Resultaten der Widerstandsentwicklung.

Abb. 6.5: Lognormale Verteilung der Korngrößen in einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht nach einer Wärmebehandlung von $3 \times 500^\circ\text{C}$. Die statistische Analyse basiert auf ca. 500 Körnern.



Die durch Wärmeeinwirkung erzielte Vergrößerung der mittleren Korngröße ist im Rahmen der Fehlertoleranz unabhängig vom Silbergehalt. Mit steigender Stromdichte scheint die Korngröße geringfügig kleiner auszufallen. Im Durchschnitt beträgt die mittlere Korngröße eines stabilen Cu(Ag)-Gefüges nach der Temperung ca. $(55 \pm 10) \%$ der Schichtdicke. Einer Gefügeumwandlung mit Kornwachstum kann prinzipiell eine Rekristallisation vorausgehen, die mit einer Verringerung der Defektdichte (Versetzungsdichte) verbunden ist. Bei der Rekristallisation setzt eine Gefüge Neubildung über die Prozesse Keimbildung und Keimwachstum (primäre Rekristallisation) ein. Die neu entstandenen versetzungsarmen Körner wachsen auf Kosten der versetzungsreichen Matrix und zehren diese vollständig auf. Dünne Schichten weisen zumeist sehr hohe Versetzungsdichten auf (PVD-Cu: 10^{14} m^{-2} bis 10^{15} m^{-2} , [98, 320]) und können somit dem Zustand stark verformter Metalle entsprechen [96]. Insbesondere gilt dies für elektrochemisch erzeugte Schichten, da die Abscheidung zumeist bei Raumtemperatur erfolgt (geringe ad-Atommobilität) und auch der Einbau von Additivmolekülen zu einer erhöhten Defektdichte führen kann (diskutiert als Ursache für den „self-annealing“-Effekt, Abschnitt 3.4.2 auf Seite 26). Anhand von Restwiderstandsmessungen wurde die Versetzungsdichte in einer elektrochemisch abgeschiedenen und getemperten Kupferschicht ($3 \times 500^\circ\text{C}$) nach Ablauf des „self-annealing“-Effektes zu $2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$ bestimmt (Abschnitt 6.6 auf Seite 92). Das Auftreten einer Rekristallisation im Zuge einer Wärmebehandlung ist folglich nicht auszuschließen. Um diesen Sachverhalt näher zu untersuchen, wurde eine Cu(1,6 at% Ag)-Schicht *in-situ* in einer FIB-Anlage bis zu 360°C aufgeheizt und die Gefügeentwicklung beobachtet (Abb. 6.6). Die Wärmebehandlung mit einem Heiztisch wurde unter Vakuumbedingungen ($< 10^{-4} \text{ Pa}$) vorgenommen, wobei die Temperatur mit einem NiCr-Ni-Thermoelement an der Probenoberfläche ermittelt wurde. Hierbei ergibt sich, dass einige Körner, die bereits im Ausgangszustand Korngrößen von $d > 350 \text{ nm}$ aufweisen, kein bzw. nur ein sehr geringes Wachstum zeigen (Abb. 6.6 Pkt. 1-3). In Bereichen mit überwiegend feinkörniger Struktur ist hingegen ein eindeutiges Wachstum zu verzeichnen (Abb. 6.6 Pkt. 4-6), wobei sich die resultierenden Korngrößen denen der Körner, die kein oder nur ein geringes Wachstum zeigen, angleichen.

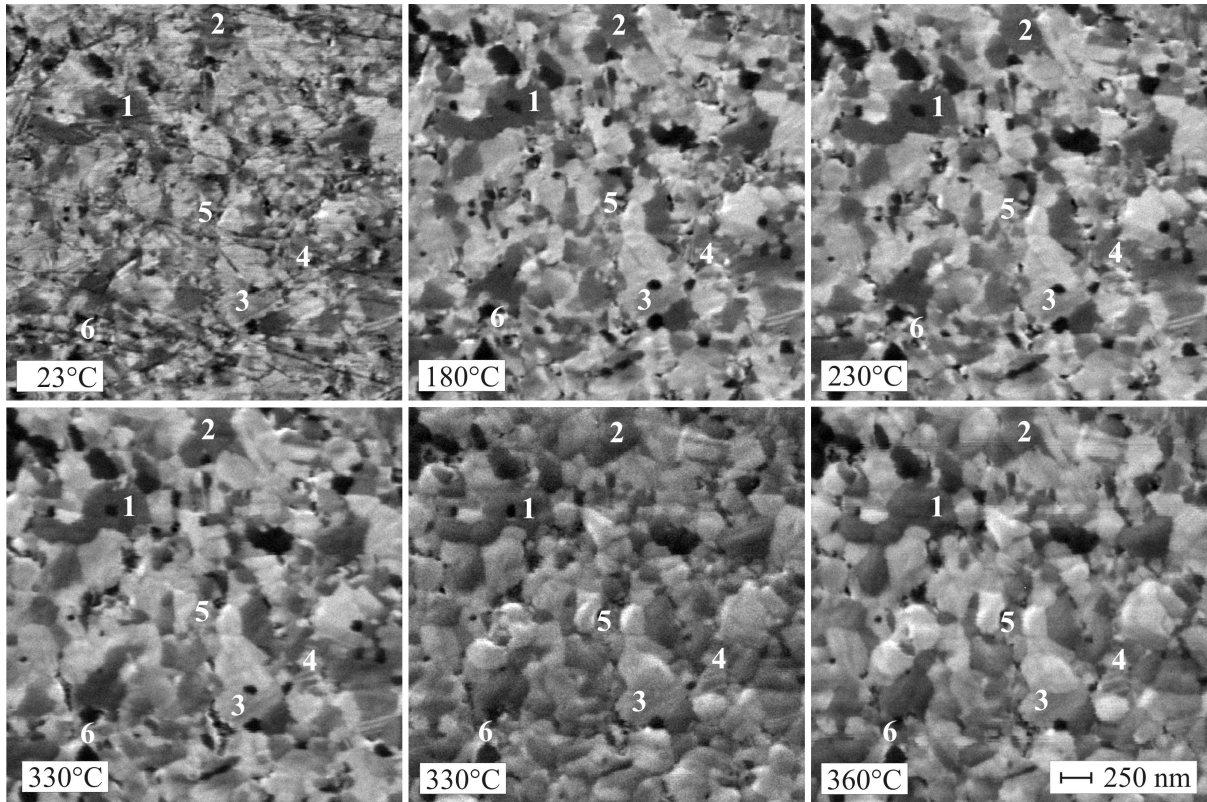


Abb. 6.6: In-situ FIB-Heizexperiment bis 360 °C zur Untersuchung der zeitlichen Gefügeentwicklung in Cu(Ag)-Schichten am Beispiel einer 1 µm dicken Cu(1,6 at% Ag)-Schicht.

Aus den Beobachtungen ist zu schließen, dass die Schicht in keinem Fall einer vollständigen Rekristallisation unterliegt, da einzelne Körner während des gesamten Aufheizprozesses in ihrer Morphologie zu beobachten sind und nicht von neu gebildeten versetzungsärmeren Körnern aufgezehrt werden. Auch für die feinkörnige Matrix ist anzunehmen, dass dementsprechend einzelne Körner auf Kosten anderer wachsen. Über den gesamten Zeitraum hinweg liegt eine lognormale (monomodale) Korngrößenverteilung vor. Bei Cu(Ag)-Schichten tritt folglich ein normales Kornwachstum unter Wärmeeinwirkung auf. Aus Abb. 6.6 ist ersichtlich, dass die Gefügeentwicklung ab 180 °C einsetzt und bei ca. 330 °C im Wesentlichen abgeschlossen ist. Thermodynamisch betrachtet resultiert ein Kornwachstum prinzipiell aus der Verringerung der freien Energie ΔF des Systems. Als Triebkraft gilt die Verdichtung des Materials durch Verringerung des Korngrenzenanteils und damit der Korngrenzenenergie γ_{KG} (Gleichung 6.3) [316]. Die zeitliche Gefügeentwicklung wird durch eine temperaturabhängige Konstante C_T bestimmt [96, 316].

$$\Delta F_{KG} = 2 \cdot \gamma_{KG} \cdot \left(\frac{1}{d_{t=0}} - \frac{1}{d(t)} \right) \quad \text{mit} \quad d(t) = \sqrt{C_T \cdot t + d_{t=0}^2} \quad (6.3)$$

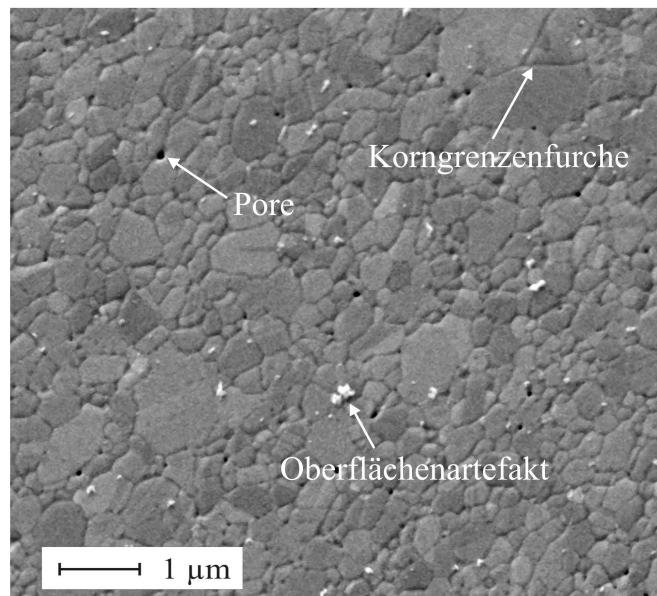
Die Implantation von Ga^+ -Ionen bei der FIB-Untersuchung kann prinzipiell zu einer Hemmung des Kornwachstums führen, wie es für Silber in Abschnitt 6.1.3 diskutiert wurde. Gleichzeitig führt die Wechselwirkung zwischen den energiereichen Ionen und dem Cu(Ag)-Gitter allerdings zu einer Erhöhung der Defektdichte, wobei der Grad der Schädigung von der jeweiligen kristallographischen Orientierung (Channelling-Effekt) abhängig ist [321].

Entsprechend stark geschädigte Bereiche können Rekristallisationseffekte zeigen. Um ein ioneninduziertes Kornwachstum [321] in den Schichten, wie es bei Cu(Ag)-Schichten beobachtbar ist, zu minimieren, wurde der Ionenbeschuss durch eine kleine Anzahl von Abrasterungen möglichst gering gehalten.

Die Ursache dafür, dass Körner im Ausgangszustand mit Korngrößen von $d > 350 \text{ nm}$ kein Wachstum zeigen, ist in einer Hemmung des Kornwachstums begründet. Diese Hemmung tritt auf, sobald sich die Korngröße dem Bereich der kleinsten Probendimension (Schichtdicke) annähert und folglich einen entsprechend großen Anteil an freier Oberfläche besitzt. Hierbei stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Korngrenzenenergie γ_{KG} und der freien Oberflächenenergie γ_s ein, welches zur Ausbildung von Korngrenzenfurchen (thermisches Ätzen) führt. Diese Furchen stellen Hindernisse für die Bewegung von Korngrenzen dar, wobei sich die rücktreibende Kraft aus $F_{RF} = -\frac{\gamma_{KG}^2}{h_f \cdot \gamma_s}$ [96] ergibt. Die thermische Furchenbildung bei einer Cu(0,8 at% Ag)-Schicht ist in Abb. 6.7 dargestellt und auch in Abb. 6.6 bei Temperaturen von 330 °C und 360 °C für eine Cu(1,6 at% Ag)-Schicht erkennbar. Innerhalb der feinkörnigen Gebiete ist davon auszugehen, dass speziell Körner wachsen, die keinen Kontakt zur freien Oberfläche aufweisen.

Im Zuge der Materialverdichtung bei der thermischen Gefügeentwicklung entstehen zahlreiche Poren durch Leerstellenakkumulation an Korngrenzen und Korngrenzentrifelpunkten. Einige der Poren sind allerdings bereits nach der Abscheidung vorhanden. Diese könnten bei Wärmeeinwirkung stabil wachsen. Aber auch eine Poreneubildung durch heterogene Keimbildung ist denkbar. Eine starke Porenbildung wurde auch in Cu(Al)-Legierungsschichten beobachtet [132], wobei die Lochbildung an den Großwinkelkorngrenzen mit dem Abbau der thermischen Zugspannungen in Verbindung gebracht wurde. Die Hemmung der Oberflächendiffusion durch die Aluminiumoxiddeckschicht ist hierfür eine wesentliche Voraussetzung [132], weshalb diese Diskussion bei Cu(Ag)-Schichten fragwürdig erscheint.

Abb. 6.7: Bildung von Korngrenzenfurchen in einer Cu(0,8 at% Ag)-Schicht (polierte Oberfläche) nach einer Wärmebehandlung von 400 °C/2h (REM/SE-Abbildung). Neben einzelnen Oberflächenartefakten sind zahlreiche Poren an Korngrenzen und deren Tripelpunkten zu erkennen.



6.1.5 Zwillingsbildung in Cu(Ag)-Schichten

Bereits nach der Abscheidung lassen sich in Cu(Ag)-Schichten wie auch bei reinen Kupferschichten, unabhängig vom Silbergehalt, zahlreiche Zwillinge feststellen (Abb. 6.2 auf Seite 65). Bei Körnern mit entsprechend großen Durchmessern können diese auch nach einer Wärmebehandlung unverändert nachgewiesen werden (Abb. 6.8). Der Grad der Zwillingsbildung infolge des thermisch induzierten Kornwachstums ist nicht bekannt. Alle beobachteten Zwillinge erstrecken sich über das gesamte Korn, welches auch mehrere Zwillingslamellen enthalten kann.

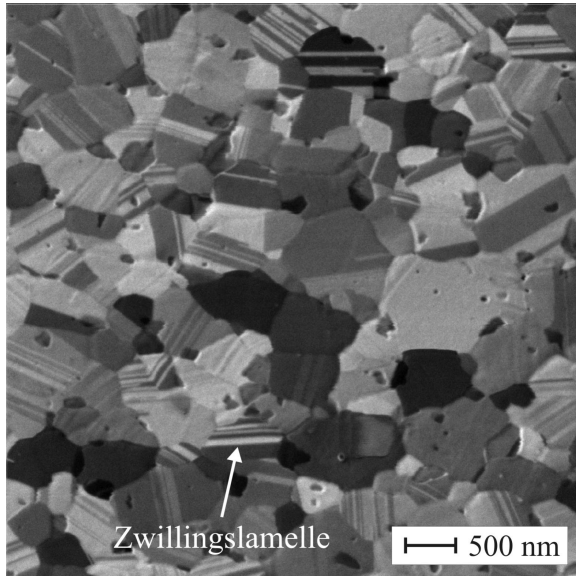
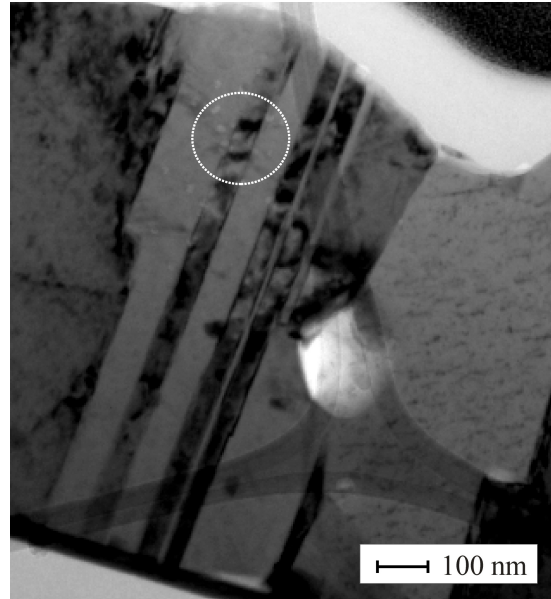


Abb. 6.8: FIB/IE-Abbildung (30° gekippt) einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht (polierte Oberfläche) nach einer Wärmebehandlung bei 500 °C/2h. Im Gefüge lassen sich zahlreiche Zwillingslamellen detektieren.

Das Abkühlen der Schicht nach einer Wärmebehandlung erzeugt, wie in Abschnitt 7.3 beschrieben, in Cu(Ag)-Schichten hohe Zugspannungen bis zu 450 MPa. Hohe Spannungen können auch bei tieferen Temperaturen zu mechanischer Zwillingsbildung führen. *Weihnacht* [98] beobachtete in wenigen Fällen inkohärente Fronten von Zwillingslamellen bei Kupferschichten nach einer Wärmebehandlung, die innerhalb des Kristallites endeten. Diese Lamellen schrieb er einer mechanischen Zwillingsbildung mit der Begründung zu, dass lokal die dafür kritische Scherspannung von ca. 150 MPa überschritten werden kann. Im Rahmen der *in-situ* FIB-Experimente wurde keine Bildung neuer Zwillingslamellen während der Abkühlphase festgestellt. Auch bei TEM-Untersuchungen wurden keine inkohärenten Zwillingsfronten beobachtet. Somit ist eine mechanische Zwillingsbildung in Cu(Ag)-Schichten weitgehend auszuschließen. Obwohl nicht im Detail untersucht, gibt es Hinweise darauf, dass die Zwillingsbildung von Cu durch die Zugabe von geringen Mengen an Silber (bis ca. 0,2 at%) verändert wird (Abschnitt 7.3 auf Seite 105). Es ist aus der Literatur bekannt, dass die Lösung von Legierungsatomen im Matrixgitter nicht nur die Gitterkonstante, die Schmelztemperatur und den Elastizitätsmodul, sondern auch die Stapelfehlerenergie verändern kann [112]. Variiert werden im Wesentlichen die Häufigkeit, die mittlere Ausdehnung sowie deren Varianz. TEM-Abbildungen (Abb. 6.9) zeigen, dass neben der {511}-Zwillingskomponente auch eine {5713}-Komponente beobachtet werden kann. Eine weitere Änderung der Zwillingsmorphologie wird durch Änderung der Stromdichte bei der Abscheidung erzielt. Je größer die Stromdichte, desto feiner erscheint die mittlere Ausdehnung der Lamellen. Dieser Effekt könnte sowohl aus einem veränderten Einbau des Legierungselementes (Abschnitt 6.2) als auch aus einer durch die höhere Abscheiderate bedingten vergrößerten Anzahl von Stapelfehlern hervorgehen.

Abb. 6.9: TEM-Abbildung von Zwillingslamellen in einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht ($15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$). Deutlich ist die Zwillingsbildung in einer der Lamellen zu erkennen.



6.2 Einbau und Segregation von Silber in Cu(Ag)-Schichten

Wie in Abschnitt 3.6.1 beschrieben, existieren im binären Gleichgewichtsphasendiagramm Cu-Ag Austauschmischkristallphasen, wobei die Löslichkeit im thermodynamischen Gleichgewicht für Silber in Kupfer mit $< 0,1 \text{ at\%}$ sehr gering ist. Prinzipiell steht allerdings das Gesamtsystem der Abscheidung in keinem thermodynamischen Gleichgewicht, da die Abscheidung unter Zwang, d.h. unter ständiger Energiezufuhr abläuft. Die innere Energie des Systems ändert sich folglich im Verlauf des Beschichtungsprozesses. Aus diesem Grund können auch Phasen auftreten, welche nicht dem Gleichgewichtszustand entsprechen. Die lokale Anlagerung (ad-Atombildung) von Ag- und Cu-Atomen auf der Substratoberfläche findet als statistischer Prozess statt. Wird eine homogene chemische Zusammensetzung angenommen, so verhalten sich die lokalen ad-Atomkonzentrationen annähernd wie die Stromdichteanteile beider Komponenten. Die Silberentladung findet im Grenzstrombereich statt (Abschnitt 5.1), weshalb sich eine Änderung der Stromdichte einzig auf die Entladung der Kupferionen auswirkt. Auf Grund der geringen Mobilität (Abscheidung bei Raumtemperatur) können ad-Atome nur wenige Platzwechselvorgänge ausführen bis sie auf ein Nachbaratom treffen. In einem Austauschmischkristall ändert sich die Gitterkonstante ungefähr linear mit der Konzentration des Legierungselementes (Vegard'sche Regel). Der größere Atomradius von Silber, im Vergleich zu Kupfer, führt bei Mischkristallbildung zu einer Gitterweiterung und somit zu einer Vergrößerung der Gitterkonstante. Der Grad der Mischkristallbildung in Cu(Ag)-Schichten wurde röntgenographisch untersucht, wobei aus $\sin^2\psi$ -Messungen die dehnungsfreie Gitterkonstante a_0 extrahiert wurde. Abbildung 6.10 auf der nächsten Seite macht deutlich, dass eine exakte Bestimmung von a_0 wegen der elastischen Anisotropie von Kupfer nur am Cu-{111}-Reflex möglich ist (Abschnitt 4.3 auf Seite 47).

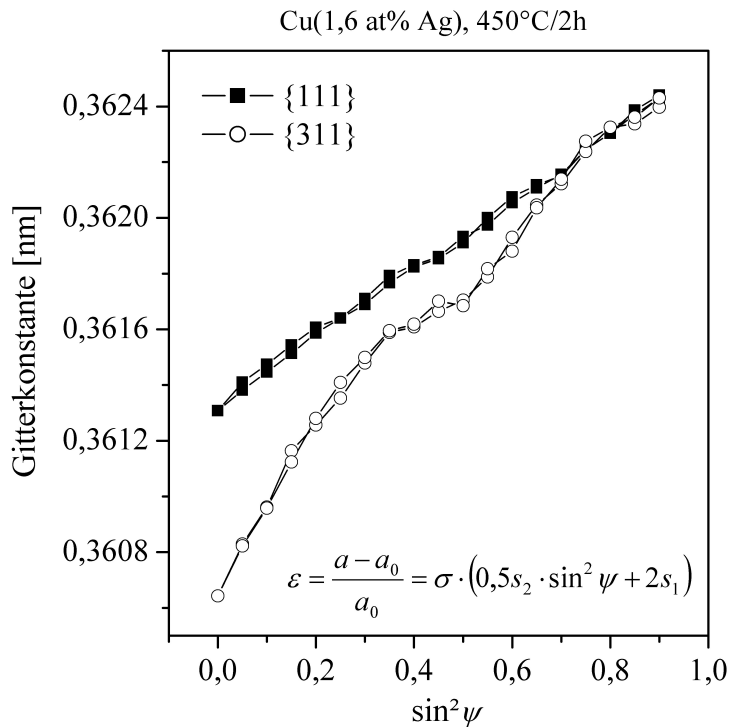


Abb. 6.10: $\sin^2 \psi$ -Messung am $\{111\}$ - und $\{311\}$ -Reflex von Kupfer. Abweichungen von der Linearität beim $\{311\}$ -Reflex resultieren aus der elastischen Anisotropie.

Die XRD-Messungen zeigen, dass die Gitterkonstante im Ausgangszustand als auch nach einer Wärmebehandlung deutlich gegenüber dem für reines Kupfer bestimmten Wert erhöht ist (Abb. 6.11). Die Erhöhung fällt um so größer aus, je höher die Abscheidestromdichte gewählt wurde. Bei Abscheidung mit $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ wurde der Einbau von 1,6 at% Ag in der Kupfermatrix nachgewiesen. Im Vergleich mit der Gleichgewichtsphase liegen stark übersättigte Cu(Ag)-Mischkristalle vor. Der Einfluss von Verunreinigungen wurde nicht berücksichtigt. Durch eine Wärmebehandlung bis 500°C kann eine signifikante Reduzierung der Gitterkonstante erreicht werden. Durch eine thermische Aktivierung nähert sich das System dem thermodynamischen Gleichgewichtszustand, durch Auslagerung von Silberatomen aus der Kupfermatrix, an. Dennoch bleibt der nach der Vegard'schen Regel berechnete gelöste Silberanteil mit 0,6 at% deutlich erhöht. Die Auslagerung von Silber aus der Kupfermatrix ist von der Temperatur und der Glühdauer abhängig. Um den Prozess der Ausscheidung zu untersuchen, wurde eine mit $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgeschiedene Cu(1,6 at% Ag)-Probe bei Temperaturen von 115°C bis 500°C geglüht. Um den bei der jeweiligen Temperatur vorherrschenden Gefügestand zu fixieren, wurden die Proben mit ca. $15 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ abgekühlt. Ausnahme bildet einzig die Probe $500^\circ\text{C}/5\text{h}^*$, bei der eine geringe Abkühlrate von nur $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ gewählt wurde, um eine möglichst große Menge an Silber aus dem Kupfergitter zu entfernen. Die Ergebnisse der Gitterkonstantenbestimmungen sind in Abb. 6.12 dargestellt. Die im Vergleich zu Kupfer vergrößerten Gitterkonstanten wurden mit der Vegard'schen Regel in eine in der Matrix gelöste äquivalente Silberkonzentration umgerechnet. Des Weiteren ist die mit der jeweiligen Temperatur verknüpfte Konzentration laut Gleichgewichtsphasendiagramm illustriert. Es zeigt sich, dass ab 230°C die Auslagerung von Silber aus der Matrix beginnt und bis 450°C entsprechend beschleunigt fortgesetzt wird. Ab 450°C steigen die Gitterkonstante und folglich die Menge des gelösten Silbers wieder an. Dieser Sachverhalt ist darin begründet, dass mit zunehmender Temperatur die Löslichkeit von Silber in Kupfer deutlich ansteigt.

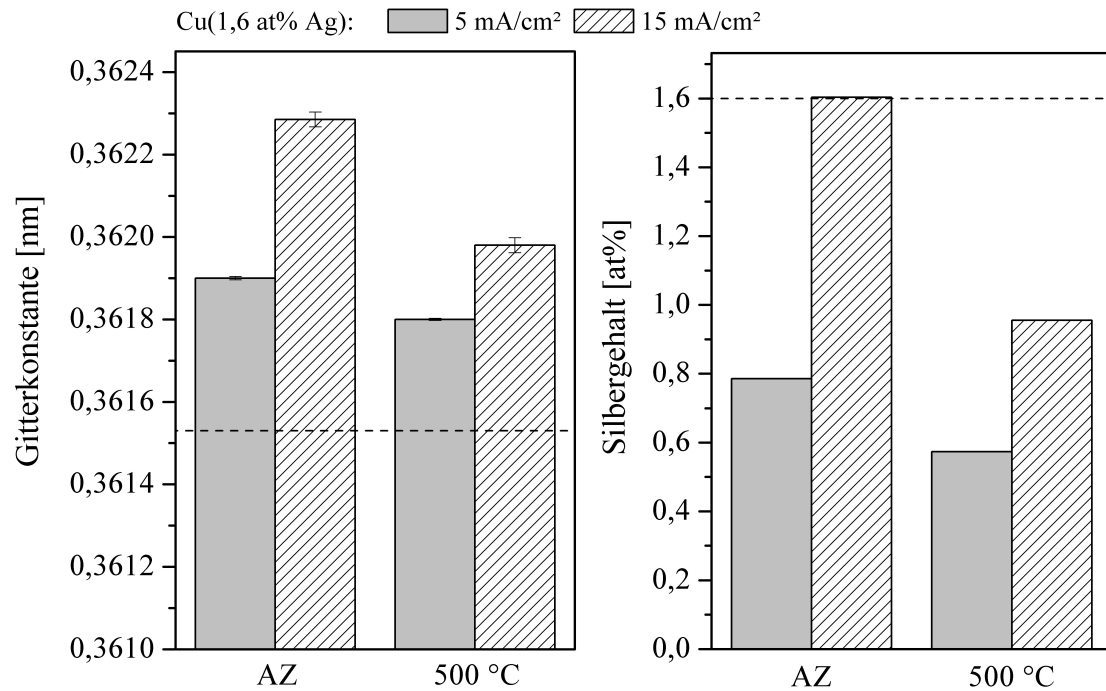
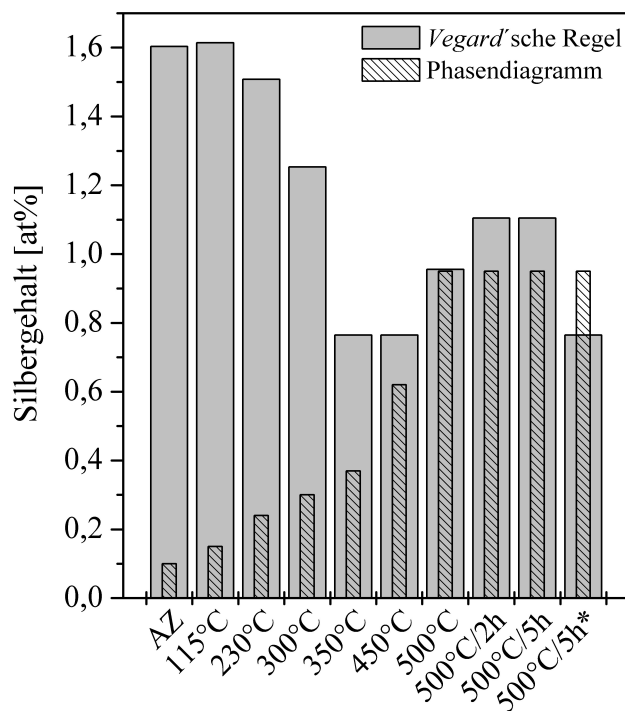


Abb. 6.11: Änderung der Gitterkonstanten von Cu(1,6 at% Ag)-Schichten sowie der gelösten Menge an Ag in Abhängigkeit von der Stromdichte. Für den Vergleich sind die experimentell bestimmte Gitterkonstante von Cu sowie der integrale Ag-Gehalt der Schicht dargestellt.

Abb. 6.12: Änderung des im Kupfergitter gelösten Ag in einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung sowie Darstellung der Ag-Gleichgewichtskonzentration gemäß Phasendiagramm.



Bei ca. 450 °C überschneiden sich der Silbergehalt des vormals übersättigten Mischkristalls mit der Konzentration der Gleichgewichtsphase. Der Cu(Ag)-Austauschmischkristall liegt ab dieser Temperatur weitgehend im thermodynamischen Gleichgewicht vor.

Wird die Cu(1,6 at% Ag)-Probe 5 h bei 500 °C gegläht und anschließend langsam abgekühlt (500 °C/5h*), wird bei Raumtemperatur nicht die Gleichgewichtsphase (< 0,1 at% Ag), sondern ein übersättigter Mischkristall mit 0,7 at% bis 0,8 at% Ag, der ca. dem Gleichgewichtszustand zwischen 350 °C und 450 °C entspricht erhalten. Das im Gitter gelöste Silber kann nur über den Vorgang der Volumendiffusion (Abschnitt 3.3.3) ausgeschieden werden. Dieser Diffusionsprozess besitzt eine hohe thermische Aktivierungsenergie (Tab. 3.3 auf Seite 39), so dass nach Unterschreiten des Temperaturbereiches von 350 °C bis 450 °C keine Silberausscheidung, selbst bei einer Abkühlrate von 0,5 K·min⁻¹, möglich ist. Folglich kann der Übersättigungszustand nicht durch die gewählten Temperaturbedingungen abgebaut werden. Die Auslagerung von Silber aus der Kupfermatrix sollte mit der Bildung von Ausscheidungen verbunden sein. Ausscheidungen stellen eine silberreiche Phase dar (β -Mischkristall, Abb. 3.6 auf Seite 37), bei der Kupfer als Substitutionsatom in eine Silbermatrix eingelagert ist. Das Auftreten einer silberreichen Phase kann röntgenographisch nachgewiesen werden (Abb. 6.13), sobald eine hinreichende Anzahl an streuenden Netzebenen vorhanden ist.

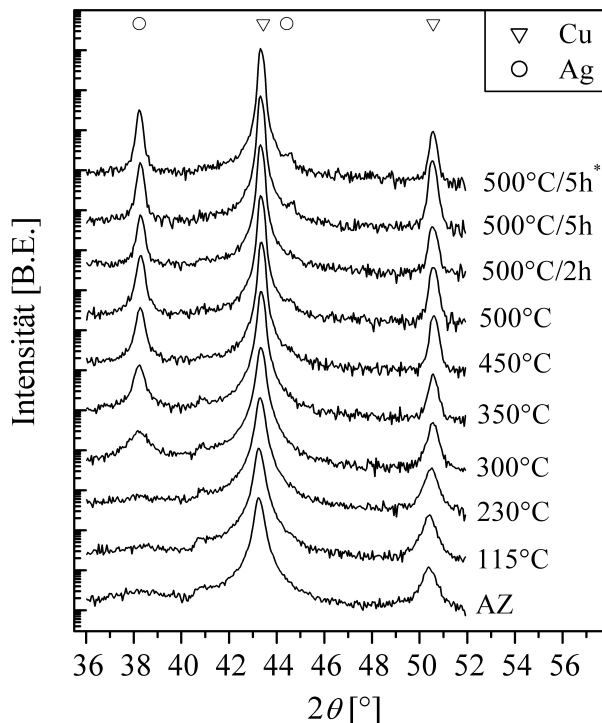
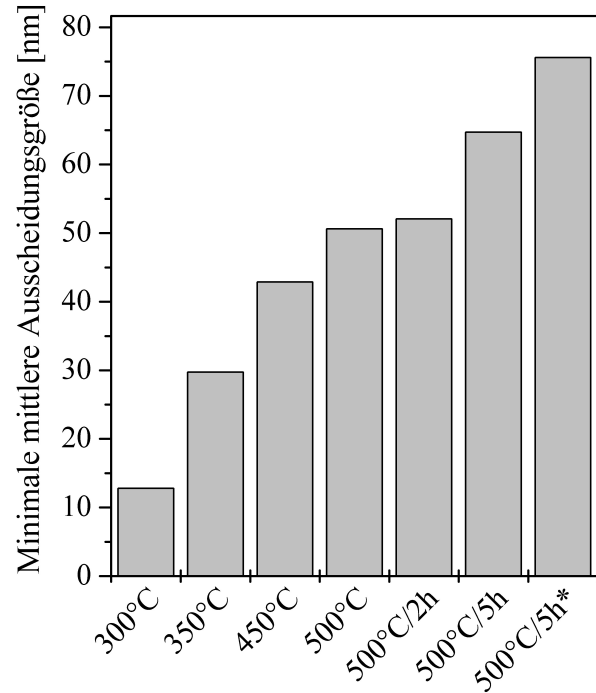


Abb. 6.13: *Diffraktogramm einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht in Abhängigkeit der Temperatur. Ab 300 °C kann eine silberreiche Phase nachgewiesen werden.*

Im Ausgangszustand können im Röntgendiffraktogramm keine Reflexe der silberreichen Phase nachgewiesen werden. Ab 300 °C wird der Ag-{111}-Reflex eindeutig detektiert. Mit steigender Temperatur nimmt die Intensität zu und die Halbwertbreite (FWHM) ab. Des Weiteren tritt ab 500 °C/5h der Ag-{200}-Reflex in der rechten Flanke des Cu-{111}-Reflexes in Erscheinung. Dieses Verhalten kann mit der Vergrößerung des Phasenvolumens sowie mit der mittleren Ausscheidungsgröße korreliert werden. Die Ergebnisse der Abschätzung der mittleren Ausscheidungsgröße anhand der Breite des {111}-Silberpeaks gemäß der *Scherrer*-Formel [287] ist in Abb. 6.14 dargestellt. Da der elastische Verzerrungsanteil in den Berechnungen nicht berücksichtigt wurde, ist die berechnete Kristallitgröße als der minimale mittlere Durchmesser aufzufassen.

Abb. 6.14: Minimale mittlere Ausdehnung der silberreichen Phase im Cu(Ag)-Gefüge.



Röntgenographisch kann nur die mittlere Ausdehnung der Phase in Richtung der Oberflächennormalen erfasst werden. Die Ergebnisse zeigen, dass sich die Kristallitgröße der silberreichen Phase infolge der Wärmebehandlung von ca. 10 nm (300 °C) auf 75 nm (500 °C/5h*) erhöht. Um das Vorliegen eines Ag(Cu)-Mischkristalls nachzuweisen, wurde eine $\sin^2\psi$ -Messung am Ag-{111}-Reflex vorgenommen. Die Berechnung der dehnungsfreien Gitterkonstanten ergibt einen Wert von $(0,40834 \pm 1 \cdot 10^{-5})$ nm. Im Vergleich mit der Gitterkonstanten von reinem Silber (0,40862 nm) zeigt die silberreiche Phase einen um $2,8 \cdot 10^{-4}$ nm verkleinerten Wert, der durch die Einlagerung von Kupfer auf regulären Gitterplätzen der Silbermatrix zu erklären ist. Nach der Vegard'schen Regel ergibt sich eine Kupferkonzentration von ca. 0,6 at%, die in etwa mit der Konzentration der Ag(Cu)-Gleichgewichtsphase bei 250 °C übereinstimmt. Aus den Röntgenmessungen ist allerdings nicht ersichtlich, wo die Ausscheidungen innerhalb des Gefüges vorliegen und welche Morphologie sie aufweisen. Nach der Abscheidung ist Silber entsprechend der in Abb. 6.15 dargestellten GD-OES-Tiefenprofilen verteilt. Der Grad der Inhomogenität der Verteilung vergrößert sich mit steigendem Silbergehalt, wobei eine Wärmebehandlung nicht nur zu einer Reduzierung der Silberkonzentration im Schichtinneren, sondern gleichzeitig auch zu einer gleichförmigeren Silberverteilung führt. Verbunden mit der Temperung kann eine Anreicherung von Silber an der Oberfläche ab einem Silbergehalt von ca. 0,8 at% Ag detektiert werden. Untersuchungen mit TEM an der Cu(1,6 at% Ag)-Probe mit einer Wärmebehandlung von 500 °C/5h* zeigen, dass Ag-Ausscheidungen sowohl als eigenständige Körner im Oberflächenbereich (entspricht GD-OES Oberflächenanreicherung) als auch innerhalb der Cu(Ag)-Körner nachgewiesen werden können (Abb. 6.16 auf Seite 79). Die Cu(Ag)-Phase hebt sich allerdings nicht nur auf Grund ihres Kontrastes in Abb. 6.16 hervor, sondern kann auch mit EDX nachgewiesen werden. Die dargestellten Spektren sind jeweils für beide Probenbereiche repräsentativ und weisen eindeutig die Existenz von silberreichen Ausscheidungen in einer Cu(Ag)-Umgebung nach. Die Ausscheidungen im Oberflächenbereich können auch mit REM und FIB beobachtet werden und sind erwartungsgemäß hauptsächlich an Korngrenzen und Tripelpunkten detektierbar.

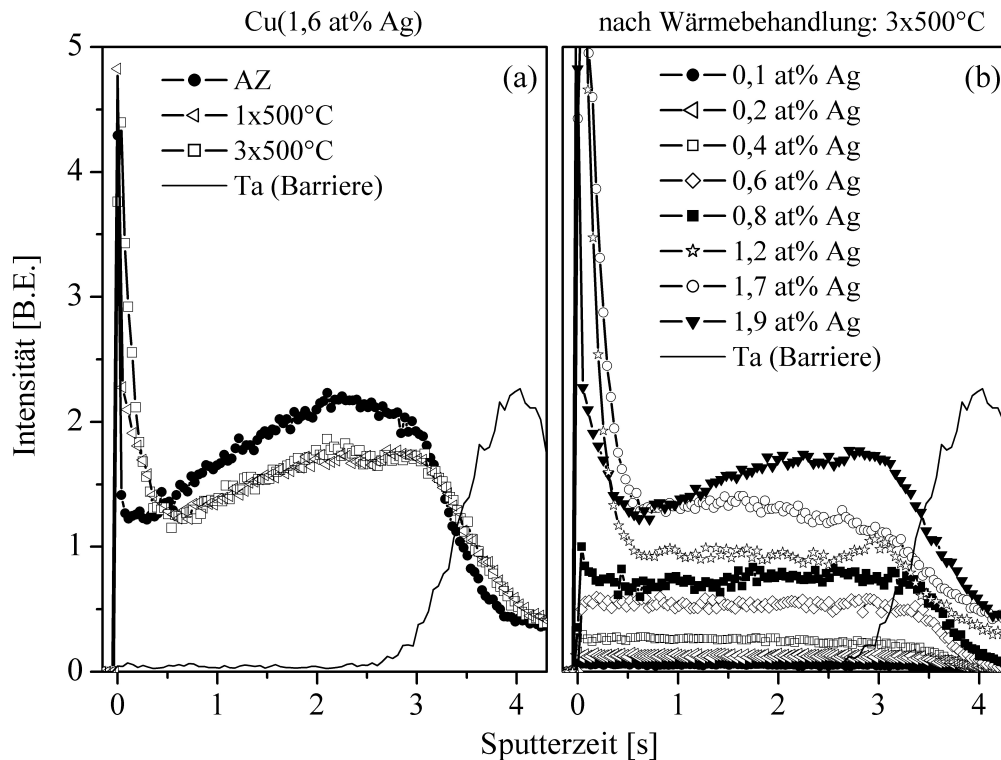


Abb. 6.15: GD-OES-Tiefenprofilanalyse der Verteilung von Silber in Cu(Ag)-Schichten in Abhängigkeit von der Wärmebehandlung (a) und des Silbergehaltes (b).

Nach der Auslagerung von Silber aus der kupferreichen Matrix erfolgt der Transport über Korngrenzen- und Oberflächendiffusion zu den entsprechenden Wachstumsstellen (Keimen). Die maximale Ausdehnung wird mit durchschnittlich 226 nm an der Oberfläche erreicht. Unter der Annahme, dass die Tiefenausdehnung der Hälfte der Oberflächenausdehnung entspricht (z.B. Tripelpunkt: gleichschenkliges Dreieck), würde sich eine mittlere Ausdehnung der Ausscheidungen in Richtung der Oberflächennormalen von ca. 112 nm bis 56 nm (Mittelwert: 84 nm) ergeben, was in Übereinstimmung mit der röntgenographischen Bestimmung ist. Allerdings wurde der Einfluss der kugelförmigen Ausscheidungen innerhalb der Matrix mit einer Ausdehnung von ca. 35 nm nicht berücksichtigt. Sowohl die Ausbildung der Oberflächenausscheidungen als auch die Ausscheidungen innerhalb der Kupfermatrix können am ehesten dem kontinuierlichen Typ (Abschnitt 3.6.1) zugeschrieben werden, da einerseits eine kontinuierliche Änderung der Silberkonzentration der Cu(Ag)-Mischkristalle röntgenographisch nachgewiesen wurde und andererseits weder ein fein- noch ein groblamellares Gefüge detektiert werden kann (Abschnitt 3.6.1). Das Vorliegen einer kontinuierlichen Ausscheidetkinetik liegt insbesondere im geringen Silbergehalt von maximal 1,6 at% begründet [257], obwohl eine starke Übersättigung der Mischkristalle vorhanden ist, die prinzipiell eine diskontinuierliche Kinetik begünstigen sollte [258]. Des Weiteren wurden auch in kompakten Kupferlegierungen bei der kontinuierlichen Ausscheidung kleine kugelförmige Teilchen beobachtet, die statistisch in der Matrix verteilt sind [258, 259]. Die Art der Grenzfläche (kohärent/inkohärent) zur umgebenden Cu(Ag)-Matrix wurde nicht näher charakterisiert.

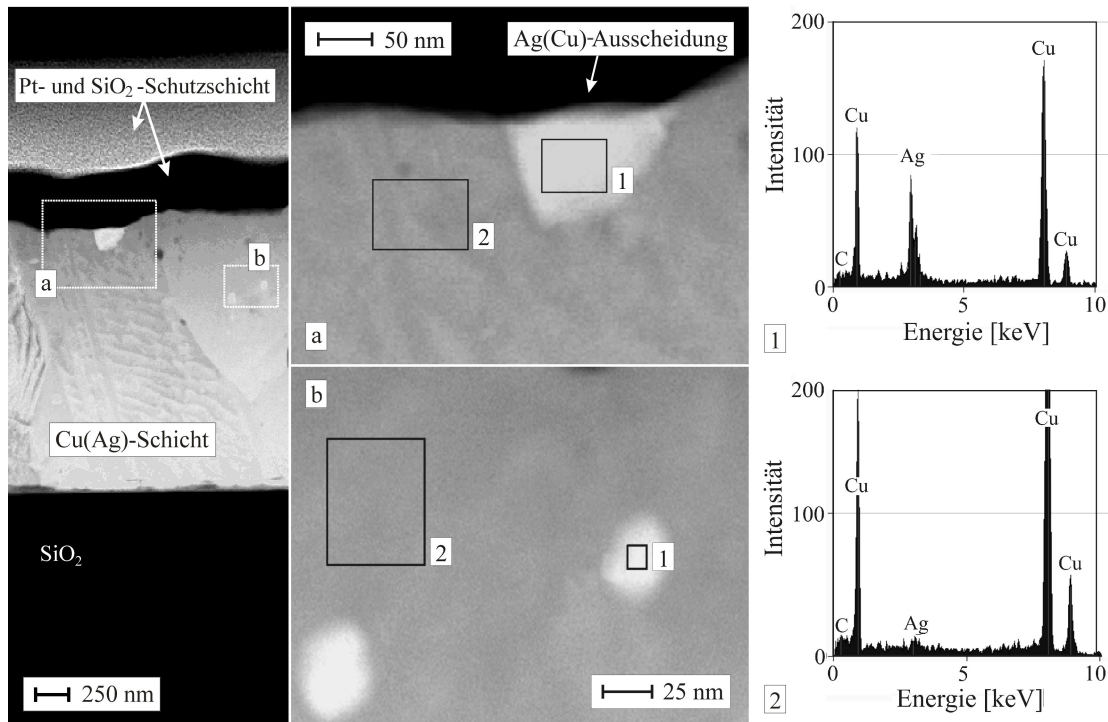


Abb. 6.16: STEM-Abbildung (Dunkelfeld) und EDX-Analyse zur Untersuchung der Morphologie und Verteilung von Ag(Cu)-Ausscheidungen.

6.3 Kristallographische Textur

Wie in Abschnitt 3.4.2 beschrieben, besitzen dünne Kupferschichten zumeist eine $\{111\}$ -Fasertextur, wobei die Ausprägung entscheidend von der verwendeten Diffusionsbarriere abhängen kann. Das Vorliegen einer derartigen Vorzugsorientierung bei Cu(Ag)-Schichten wurde im Rahmen der Arbeit sowohl mit XRD als auch mit REM/EBSD untersucht. Beide Verfahren sind notwendig, um eine exakte Zuordnung der gemessenen Signalintensitäten zu kristallographischen Orientierungen zu gewährleisten. Röntgenographisch wurden an einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht, die mit $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf ein Substrat mit TaSiN-Barriere abgeschieden wurde, die Polfigurenschnitte an den zugänglichen $\{111\}$ -, $\{200\}$ - und $\{311\}$ -Reflexen durchgeführt. Sowohl im Ausgangszustand als auch nach einer Wärmebehandlung zeigen Cu(Ag)-Schichten eine $\{111\}$ -Fasertextur. Speziell im Ausgangszustand können auch $\{100\}$ - und $\{110\}$ -Komponenten auftreten, wie REM/EBSD-Messungen zeigen. Im Zuge der Wärmebehandlung und folglich der Gefügeentwicklung ändern sich die Intensitäten der einzelnen Komponenten, aber nicht die Polfiguren selbst. Die $\{111\}$ -Komponente nimmt an Intensität zu, während alle anderen Komponenten geringfügig an Intensität verlieren. Abbildung 6.17 stellt die mit REM/EBSD gemessene inverse Polfigur in Normalenrichtung zur Schichtoberfläche einer getemperten Cu(1,6 at% Ag)-Schicht dar, wobei die ausgeprägte $\{111\}$ -Fasertextur deutlich zu erkennen ist. Die zugehörigen Polfiguren sowie eine Gegenüberstellung mit den röntgenographisch gemessenen Polfigurenschnitten zeigt Abb. 6.18. Neben der $\{111\}$ -Komponente lassen sich weitere Orientierungen feststellen, wobei die $\{211\}$ -, die $\{311\}$ - und die $\{511\}$ -Komponenten (Zwillinge) die bedeutendsten Nebenorientierungen nach der Temperung darstellen. Die $\{5713\}$ -Komponente (verzwillingter Zwillings) wurde indirekt mit TEM nachgewiesen (Abb. 6.9 auf Seite 73).

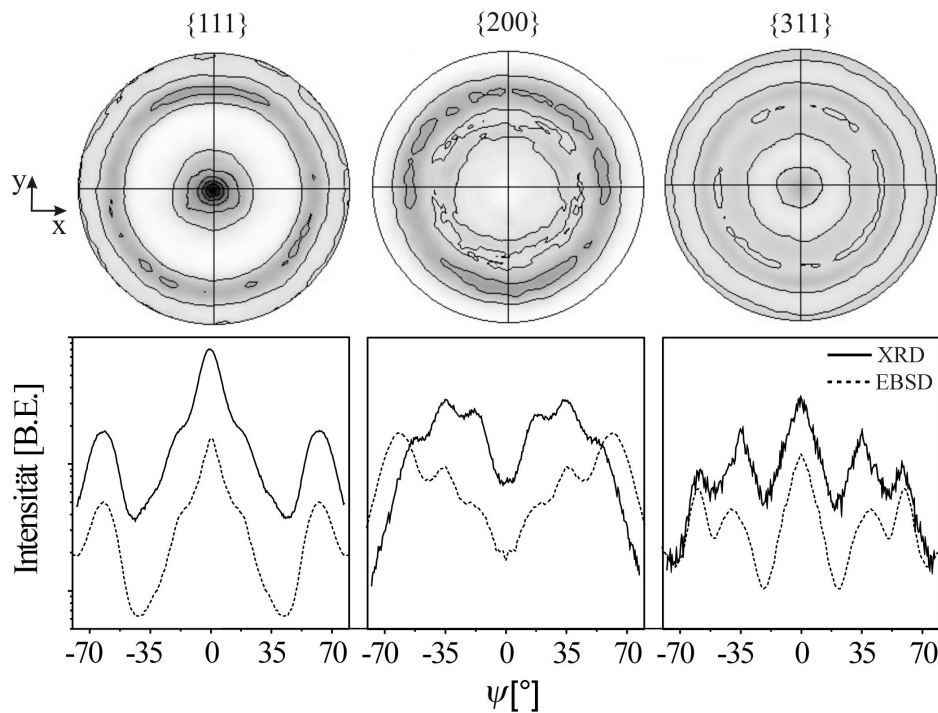
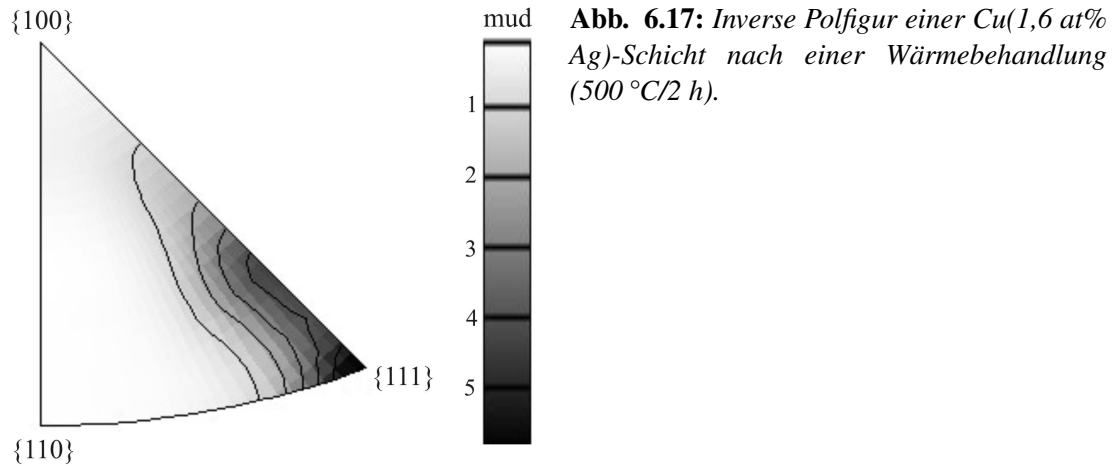


Abb. 6.18: REM/EBSD-Polfiguren (obere Reihe) sowie Polfigurenschnitte der $\{111\}$ -, $\{200\}$ - und $\{311\}$ -Komponente im Vergleich mit XRD (untere Reihe).

Allerdings ist auf Grund der geringen Intensität, sowie zahlreicher Überlagerungen mit anderen Komponenten (z.B. $\{511\}$) ein sicherer Nachweis der $\{5713\}$ -Komponente nicht möglich. Ähnliches gilt für die $\{220\}$ -Komponente. Diese konnte bei XRD-Messungen mit symmetrischem Strahlengang in der Flanke des $\{400\}$ -Si-Substratreflexes detektiert werden, allerdings ist auch hier ein sicherer Nachweis innerhalb der Polfiguren nicht möglich. Die Abweichung in den Intensitätsverhältnissen (z.B. bei $\{200\}$ -Polfigur) zwischen XRD- und REM/EBSD-Messungen liegt in Defokussierungseffekten (Strichfokus bei XRD) begründet. Derartige Effekte führen mit anwachsendem ψ zu einer Unterschätzung der Signalintensitäten.

Einen Überblick über die entsprechende Zuordnung der Intensitätsmaxima in den Polfiguren zu den entsprechenden Kristallorientierungen in Normalenrichtung gibt Tab. 6.2. Für das Vorliegen einer {111}-Fasertextur bei Cu(Ag)-Schichten können verschiedene Anteile diskutiert werden, wobei deren Ausbildung bereits bei der Keimbildung erfolgt und beim nachfolgenden Schichtwachstum sowie bei Wärmebehandlungsprozessen verstärkt werden kann. Ursache ist die Minimierung der Summe aus Oberflächen- und Grenzflächenenergie, die zu einem bevorzugten Wachstum einzelner Körner mit den entsprechenden Orientierungen führt.

Tab. 6.2: Zuordnung der Intensitätsprofile der Polfiguren aus Abb. 6.18 zu den entsprechenden kristallographischen Orientierungen. Mit „*“ gekennzeichnete Netzebenen sind nicht zweifelsfrei zu evaluieren.

Polfigur	XRD-Peaklage [°]	EBSD-Peaklage [°]	Netzebene	berechnete Lage [°]
{111}	0,0	0,0	{111}	0,0
	20,0	19,5	{211}	19,5
			{5713}*	22,2
	35,0	33,5	{311}	29,5
			{511}	38,9
			{220}*	35,3
	62,5	62,0	{111}*	70,5
			{211}*	61,9
			{311}*	58,5
			{511}*	56,3
			{5713}*	56,3
{200}	19,0	-	{511}	15,8
	-	26,5	{311}	25,2
	34,5	36,0	{211}	35,3
			{5713}*	33,5
	43,0	-	{220}	45,0
	51,5	52,5	{111}	54,7
	-	62,0	{211}	65,9
{311}	0,0	0,0	{311}	0,0
	11,0	10,5	{211}	10,0
			{511}	9,4
			{5713}*	9,4
	32,0	31,0	{111}	29,5
			{511}	29,5
			{220}*	31,5
	41,0	39,5	{211}	42,4
			{511}	41,0
			{5713}*	41,0
	59,0	59,0	{511}	58,5
			{220}*	64,8

Bei Abscheidung von kfz-Materialien auf einem amorphen oder nanokristallinen Substrat wird insbesondere das Wachstum von in Normalenrichtung zur Oberfläche {111}-orientierten Körnern beobachtet [160]. Im Speziellen kann hiervon die Kupferkeimschicht betroffen sein, was sich auch auf die Cu(Ag)-Schicht übertragen kann.

REM/EBSD-Messungen zeigen, dass die Ausprägung der Textur bei Abscheidung auf Substrate mit Ta/TaN-Barriere geringer ist als bei TaSiN-Barrieren. Die Schärfe der Textur wird entscheidend vom chemischen Grenzflächenzustand zum Substrat bzw. vom Oberflächenzustand der Schicht bestimmt. Auf Grund der elastischen Anisotropie von Kupfer führen gleiche Dehnungen der Körner, z.B. in Folge von thermischer Ausdehnung, zu unterschiedlichen Spannungsfeldern (Energiedifferenz). Aus der Minimierung dieser Verzerrungsenergie resultiert ein weiterer Beitrag auf die Vorzugsorientierung, die bei kfz-Metallen allerdings zur Formierung einer $\{100\}$ -Texturkomponente führt [126] und folglich bei Cu(Ag)-Schichten eine untergeordnete Rolle spielt. Ein Vergleich mit Cu-Schichten zeigt, dass die $\{111\}$ -Fasertextur bei Cu(Ag) ähnlich ausgeprägt ist und bei Abscheidung auf Substrate mit TaSiN-Beschichtung sogar schärfer ausfallen kann. Die Evaluierung erfolgte über das Intensitäts- bzw. Flächenverhältnis des Cu- $\{111\}$ - und $\{200\}$ -Reflexes bei symmetrischer Strahlführung. Abhängigkeiten der Texturschärfe vom Silbergehalt wurden nicht beobachtet. Obwohl nicht systematisch untersucht, scheint eine steigende Abscheidestromdichte zu einer Verschärfung der $\{111\}$ -Textur zu führen.

Die Bestimmung einer Vorzugsorientierung bei der Ag(Cu)-Phase kann nur indirekt erfolgen. Einerseits ist auf Grund des geringen Volumens dieser Phase eine REM/EBSD-Untersuchung kaum möglich, andererseits ist der einzig mit XRD zugängliche $\{111\}$ -Reflex für die Diskussion einer Textur nicht hinreichend. Durch Änderung der Strahlführung können Informationen zu Texturen gewonnen werden. Durch die geometrischen Einstrahlbedingungen bei GA-XRD-Messungen im Vergleich mit einem θ - 2θ -Strahlengang wird im Kupfersignal auf Grund der $\{111\}$ -Fasertextur eine Erhöhung der Signalintensität des $\{200\}$ -Reflexes beobachtet. Gleiches gilt auch für die $\{200\}$ -Intensität des Silbersignals in der Flanke des Cu- $\{111\}$ -Reflexes (Abb. 6.19). Folglich sollte auch die Ag(Cu)-Phase eine Tendenz zu einer $\{111\}$ -Fasertextur aufweisen.

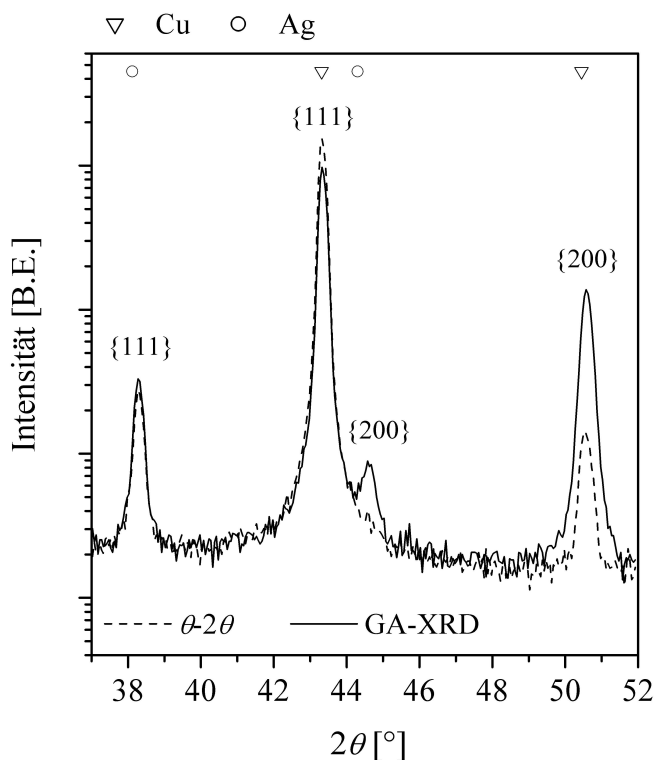


Abb. 6.19: Vergleich der Intensitäten der $\{111\}$ - und $\{200\}$ -Reflexe von Ag und Cu bei Änderung des XRD-Strahlenganges.

6.4 Grabenfüllung

Eine entscheidende Rolle für die Anwendung der Cu(Ag)-Legierungsschichten als Leiterbahnmateriale spielt die elektrochemische Abscheidung in Grabenstrukturen, um in Anlehnung an die Herstellung von Cu-Leiterbahnen den Einsatz der *damascene*-Technik zu gewährleisten (Abschnitt 3.4.1). Entscheidend ist hierfür das Zusammenspiel der Additive mit den Kupfer- und Silberionen im Elektrolyten, wobei das Schichtwachstum derart beeinflusst werden muss, dass eine porenfreie, vollständige Füllung der Grabenstrukturen erzielt wird. Die Abscheidung von Cu(Ag)-Schichten erfolgte in Grabenstrukturen mit einem Aspektverhältnis ≥ 1 (Tiefe-Breite-Verhältnis), einem Flankenwinkel von $\alpha_F \leq 90^\circ$ und einer variierenden Grabenbreite von 0,5 μm bis 4,0 μm . Die Kupferkeimschichtdicke betrug 50 nm und 100 nm. Die Ergebnisse der Experimente zum Füllen von Grabenstrukturen mit Cu(Ag) sind in Abb. 6.20 dargestellt.

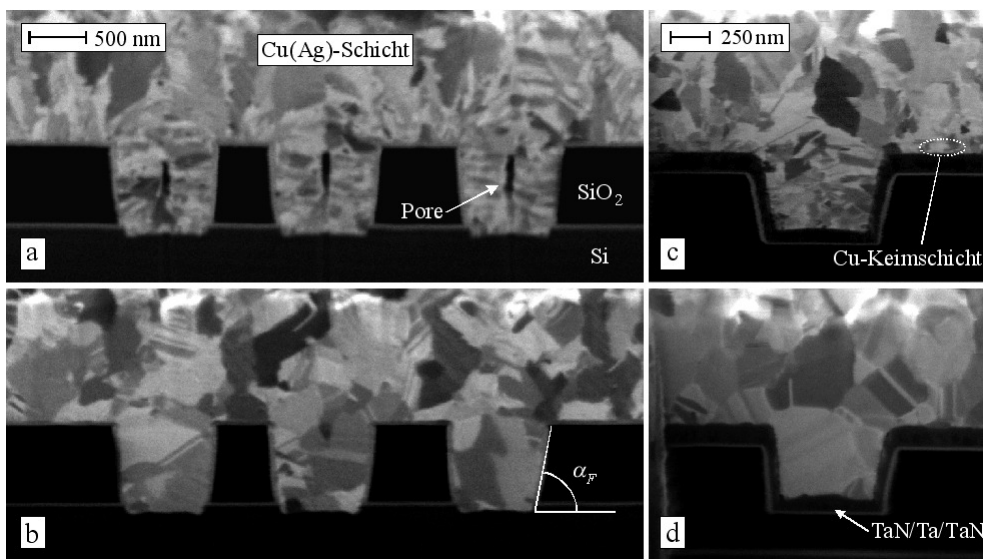


Abb. 6.20: Grabenfüllungen einer Cu(0,8 at% Ag)-Schicht im Ausgangszustand (a, c) und nach einer Wärmebehandlung bei 450 °C/2h (b, d). In Bild a sind Poren im Zentrum des Grabens zu erkennen.

Im Ausgangszustand können schlitzförmige Poren im Zentrum des Grabenprofils festgestellt werden (Abb. 6.20a). Die Ausbildung eines solchen Hohlraumes kann auf ein unabgestimmtes Zusammenspiel der wachstumshemmenden und wachstumsfördernden Additive hinweisen (Abschnitt 6.1.1). Kim et al. [141] diskutierten die Bildung derartiger Hohlräume durch eine Störung des MPS/SPS-Gleichgewichtes ($2\text{Cu}^{2+} + 2\text{MPS} \rightarrow 2\text{Cu}^+ + \text{SPS} + 2\text{H}^+$), wobei die Schichtwachstumsrate in Oberflächennähe höher ist als am Grabenboden. Hierdurch werden die Seitenflanken gegenüber dem Grabenboden bevorzugt. Die Struktur verschließt sich somit von oben, wobei die bodennahen Bereiche zunehmend vom Stoffstrom entkoppelt werden und Poren im Zentrum des Grabens verbleiben. Mit zunehmender Grabenbreite verringert sich der Porenquerschnitt, so dass derartige Hohlräume für Breiten $\geq 2 \mu\text{m}$ nicht nachweisbar sind. Eine genaue Betrachtung des Gefügebildes innerhalb der Grabenstruktur zeigt, dass die Kristallite weniger vom Grabenboden als vielmehr von den Seitenwänden zu wachsen scheinen. Dies kann durch lokale elektrische Widerstandsunterschiede der Kupferkeimschicht, hervorgerufen durch unterschiedliche Dicken, bedingt sein (Abschnitt 3.1.3).

Speziell in den Eckbereichen des Kraterbodens tritt die geringste und in den Kantenbereichen in Oberflächennähe die höchste Schichtdicke innerhalb des Grabens auf. Je geringer die Konformität und die nominale Schichtdicke sind, um so stärker kann der Grabenboden vom Stromfluss und folglich von der Entladung entkoppelt sein. Der Einfluss der Kupferkeimschicht wird deutlich, wenn die Dicke von 50 nm auf 100 nm erhöht wird. Hierbei kann keine Lochbildung beobachtet werden (Abb. 6.20c). Um die Qualität der Grabenfüllung weiter zu verbessern, sind Flankenwinkel von $\alpha_F \leq 90^\circ$ vorteilhaft. Werden die Schichten getempert, kann ein Kornwachstum beobachtet werden, in dessen Folge Körner, bei Gräben mit einer Breite $\leq 1 \mu\text{m}$ lokal begrenzt, den gesamten Grabenquerschnitt nahezu vollständig ausfüllen können (Abb. 6.20d). Das Gefüge innerhalb des Grabens ist jedoch eher als polykristallin und weniger als „Bambus“-Struktur zu beschreiben. Im Zuge der thermischen Gefügeentwicklung führt der Austausch von Atomen bzw. Leerstellen zwischen Graben und Oberfläche dazu, dass im geglühten Gefüge keine Poren festgestellt werden können (Abb. 6.20b). Eine Abhängigkeit der Qualität der Grabenfüllung von der Abscheidestromdichte oder dem Silbergehalt wurde nicht beobachtet. Es ist folglich möglich, mit dem verwendeten Elektrolyten eine Grabenfüllung zu erzielen, bei der nach einer Wärmebehandlung ein Gefügestand vorliegt, welcher den Einsatz als Leiterbahnwerkstoff gewährleistet.

6.5 Einbau von Verunreinigungen

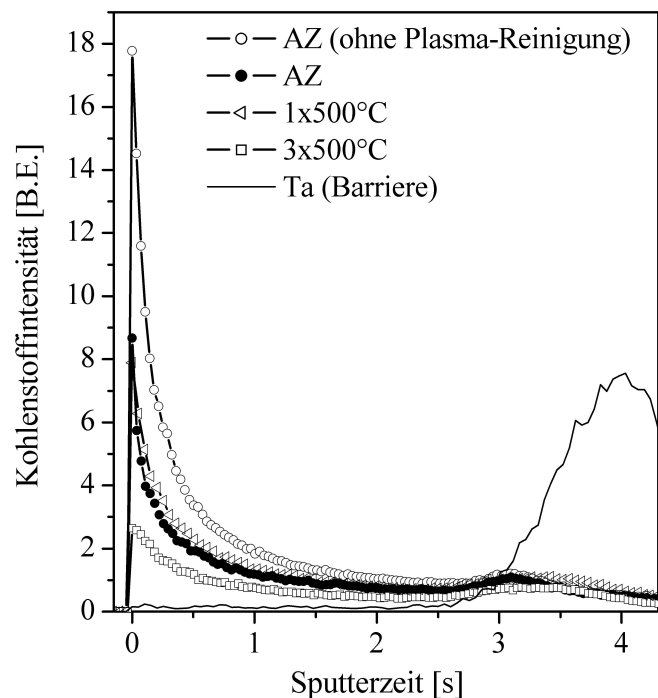
Der elektrochemische Abscheideprozess ist vom Einbau von Fremdelementen begleitet. Verunreinigungen ergeben sich hauptsächlich aus dem begrenzten Reinheitsgrad der Basischemikalien bzw. der Elektrolytkomponenten. Die zur Abscheidung verwendeten Additive (Abschnitt 5.3) stellen eigenständige Kontaminationsquellen dar. Diese Additive sind z.T. organischer Natur und beinhalten dementsprechend überwiegend die Elemente C, H, und O. Der Fremdelementeinbau kann direkt oder als Folge von chemischen Reaktionen während der galvanischen Beschichtung erfolgen. Verunreinigungen sind als unerwünschte Legierungszusätze zu betrachten und können unter anderem folglich zu einer Änderung der Elektromigrationseigenschaften führen (Abschnitt 3.2.8). Aus diesem Grund ist die Untersuchung von Fremdstoffen und deren Verteilung von hoher Relevanz. Die Analysen zeigen, dass in Cu(Ag)-Schichten, unabhängig vom Silbergehalt, Sauerstoff, Wasserstoff, Kohlenstoff, Schwefel und Chlor nachweisbar sind. In den nachfolgenden Abschnitten werden die einzelnen Verunreinigungen bezüglich Verteilung, thermischen Verhaltens, Herkunft und Wirkung auf die Schichteigenschaften diskutiert. Bis auf das Element Schwefel wurden allerdings keine signifikanten Unterschiede im Vergleich zu reinen Kupferschichten festgestellt. Bezüglich der Verunreinigungen sind Cu(Ag)-Legierungsschichten, verglichen mit Cu, als Leiterbahnwerkstoff prinzipiell einsetzbar.

6.5.1 Kohlenstoff

Am Beispiel einer Cu(1,9 at% Ag)-Schicht wird im Ausgangszustand, ausgehend von der Oberfläche, ein deutliches Kohlenstoffsignal detektiert, welches zum Inneren der Schicht abklingt (Abb. 6.21). Ein prinzipiell vergleichbarer Kurvenverlauf wird auch nach vorgeschalteter Plasma-Reinigung erhalten, allerdings ist die Signalintensität im gesamten Verlauf der Analyse deutlich geringer. Kohlenstoff ist ein Verunreinigungselement, welches als Hauptbestandteil ambienter Kontaminationsschichten vorkommt (z.B. adsorbierte Kohlenwasserstoffe aus der Umgebung). Somit

indiziert dieses Verhalten, dass ein wesentlicher Beitrag der gemessenen Kohlenstoffkonzentration der Oberfläche zugeschrieben werden kann, wobei während des Sputterprozesses kohlenstoffhaltige Spezies über die Oberfläche in das Kratergebiet eindiffundieren. Als Maß des in der Schicht vorhandenen Kohlenstoffs kann maximal das Abklingniveau im Schichtinneren gelten. Eine weitere Quelle für Kohlenstoff stellen die elektrolytischen Additive dar. *Kondo et al.* [146] erwähnen z.B. höhere Kohlenstoffkonzentrationen (auch erhöhte Sauerstoffanteile) bei Anwesenheit von PEG im Elektrolytbad. Bei einer Wärmebehandlung von $3 \times 500^\circ\text{C}$ zeigt sich, dass durch mehrere Temperzyklen eine weitere Verringerung des Kohlenstoffgehaltes erzielt werden kann. Dies ist auf die Desorption von anhaftenden Kontaminationen von der Oberfläche sowie die Entfernung von eingelagerten organischen Additivmolekülen bzw. deren Fragmente zurückzuführen [182]. Im Allgemeinen erscheint die Kohlenstoffkonzentration auch nach einer Wärmebehandlung gegenüber reinen Kupferschichten geringfügig erhöht, was z.B. mit einem stärkeren Einbau von Additiven in das Schichtgefüge begründet werden könnte.

Abb. 6.21: Kohlenstoffverteilung (GD-OES) in einer Cu(1,9 at% Ag)-Schicht in Abhängigkeit von der Oberflächenreinigung und Wärmebehandlung.



Unabhängig von der Vorbehandlung der Probe sowie vom Silbergehalt kann im Grenzflächenbereich zur Diffusionsbarriere ein geringer Anstieg der Kohlenstoffkonzentration registriert werden. Dieser sollte einer Kontamination der Barriereoberfläche während der Substratpräparation entstammen. Obwohl die Aufbringung der Barriere- und der Kupferkeimschicht ohne Vakuumunterbrechung stattfand, können im Zeitraum des Prozesswechsels kohlenstoffhaltige Verbindungen (z.B. Moleküle des Vakuumpumpenöls) im Restgas zu einer Kontamination führen.

Für die gezielte und präzise Untersuchung von Kohlenstoffeinsparungen ist die Eliminierung von kohlenstoffhaltigen Oberflächenverunreinigungen eine wesentliche Voraussetzung. Eine signifikante Beeinflussung der Intensitätsverläufe durch den Plasma-Reinigungsprozess zeigte außer Kohlenstoff kein weiteres Element, was jedoch auch auf die Sensitivität bzw. die Mengenverhältnisse zurückgeführt werden kann.

6.5.2 Wasserstoff

Eine vergleichbare Situation wie bei Kohlenstoff bezüglich des Kurvenverlaufs und des thermischen Verhaltens ergibt sich auch für das Element Wasserstoff (Abb. 6.22). Ausgehend von der Oberfläche klingt auch in diesem Fall die Signalintensität zum Inneren der Schicht auf ein spezifisches Niveau ab, welches sich mit zunehmender Wärmebehandlung verringert. Dieses Verhalten unterstützt die Hypothese der Beeinflussung der GD-OES-Messung durch Oberflächenkontaminationen.

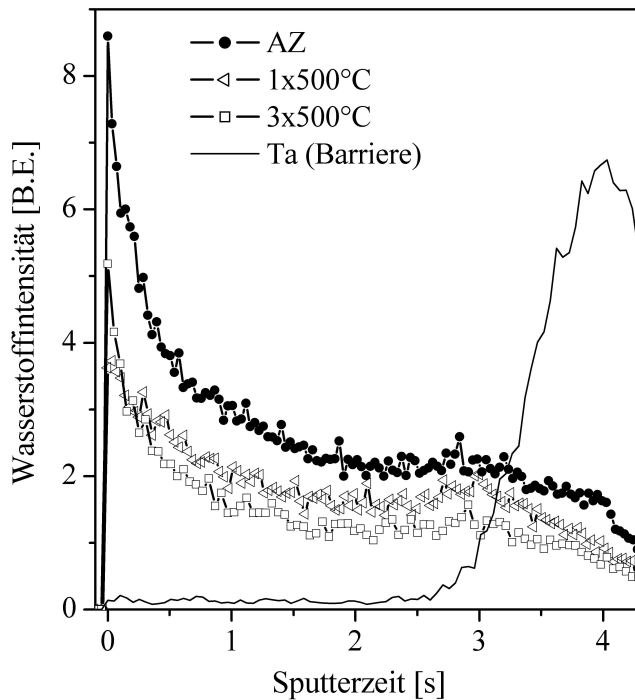


Abb. 6.22: Wasserstoffverteilung (GD-OES) in einer Cu(1,9 at% Ag)-Schicht. Der prinzipielle Kurvenverlauf sowie das thermische Verhalten sind vergleichbar mit der Situation beim Element Kohlenstoff.

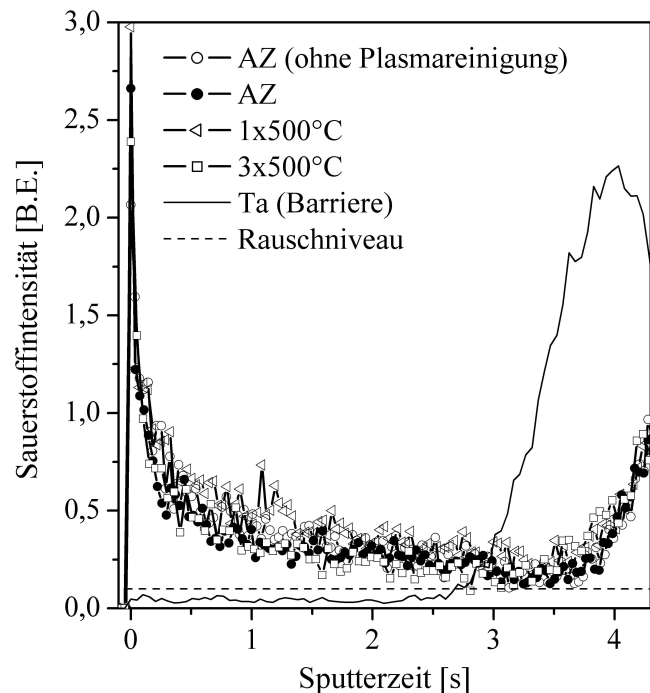
Eine Anreicherung von Wasserstoff im Grenzflächenbereich zur Ta-basierten Barriere ist nicht so ausgeprägt, aber dennoch vorhanden und deutet wiederum auf Kohlenwasserstoffverbindungen hin.

6.5.3 Sauerstoff

Sauerstoff ist ein Element, das nicht nur in Kombination mit Verunreinigungselementen, sondern auch in Kombination mit dem Matrixelement Kupfer (als Oxid: z.B. Cu_2O , CuO) vorkommen kann. In Abb. 6.23 zeigt sich auch für Sauerstoff wieder der charakteristische Kurvenverlauf, der bereits bei den vorangegangenen Verunreinigungselementen beobachtet wurde. Da die Cu(Ag)-Schichten nicht durch eine Passivierungsschicht geschützt sind ist davon auszugehen, dass sich an der Oberfläche eine natürliche (nicht passivierende) Oxidschicht befindet. Diese Oxidschicht könnte zusätzlich bzw. vollständig zur Erhöhung des Sauerstoffsignals im Oberflächenbereich beitragen. Eine Änderung des Sauerstofftiefenprofils in Abhängigkeit von der Temperatur ist nicht signifikant und bis jetzt nur unzureichend interpretiert. Dieser Fakt ist möglicherweise auf die geringen Konzentrationen sowie die Sensitivität der Messmethode zurückzuführen (Rauschniveau in Abb. 6.23).

Das ansteigende Sauerstoffsignal im Bereich der rechten Flanke des Ta-Peaks ist auf das nachfolgende Dielektrikum (SiO_2) zurückzuführen. Eine Anreicherung von Sauerstoff an der Grenzfläche zu Ta ist nicht zu erkennen.

Abb. 6.23: Verteilung von Sauerstoff in einer Cu(1,9 at% Ag)-Schicht. Sauerstoff kann insbesondere im Oberflächenbereich in Form von Kupferoxiden vorliegen.



6.5.4 Schwefel

Der Schwefeleinbau verläuft anders als bei reinen Kupferschichten und nimmt unter allen detektierten Fremdelementen eine besondere Rolle ein. Schwefel gehört zu jener Gruppe von Legierungszusätzen die im Verdacht stehen, das Elektromigrationsverhalten von Kupferschichten verbessern zu können. Die Summe der Valenzelektronen von Kupfer- ($4s^1 3d^{10}$) und Schwefelatomen ($3s^2 3p^4$) ergibt eine ungerade Zahl. Gemäß den Überlegungen von Zehe ([81, 82], Abschnitt 3.2.8 auf Seite 13) lässt dies eine Verbesserung der Elektromigrationseigenschaften erwarten. Surholt und Herzig [265] zeigen in ihren Untersuchungen, dass Verunreinigungen in Kupfer zu einer deutlichen Verringerung der Grenzflächendiffusivitäten führen. Die stärkste Wirkung wurde hierbei dem Schwefel zugeschrieben. Entscheidend für die Wirkung ist jedoch die genaue Art des Schwefeleinbaus. Während der Abscheidung werden Schwefelverbindungen relativ homogen in die wachsende Cu(Ag)-Schicht integriert (Abb. 6.24). Der Grad des Einbaus scheint unabhängig vom Silbergehalt und vielmehr mit dem Alter des Elektrolytbades verbunden zu sein. Bereits eine Wärmebehandlung von $1 \times 500^\circ\text{C}$ führt zu einer signifikanten Segregation von Schwefel mit Anreicherung an den Grenzflächen. Insbesondere ist mit der GD-OES eine Anreicherung an der Barrierschicht nachweisbar. Gleichzeitig verringert sich der Schwefelgehalt im Inneren der Schicht, verbleibt allerdings noch deutlich über dem Rauschniveau. Eine fortgeführte Temperung führt nur zu unwesentlichen Änderungen in der Schwefelverteilung. Die Wirkung dieser S-Anreicherung auf die für die Elektromigration bedeutende Grenzflächendiffusivität ist zur Zeit noch nicht untersucht. Es ist jedoch bekannt, dass bereits Spurenkonzentrationen bestimmter Elemente an den Grenzflächen diese Art der Diffusion entscheidend verringern können [322].

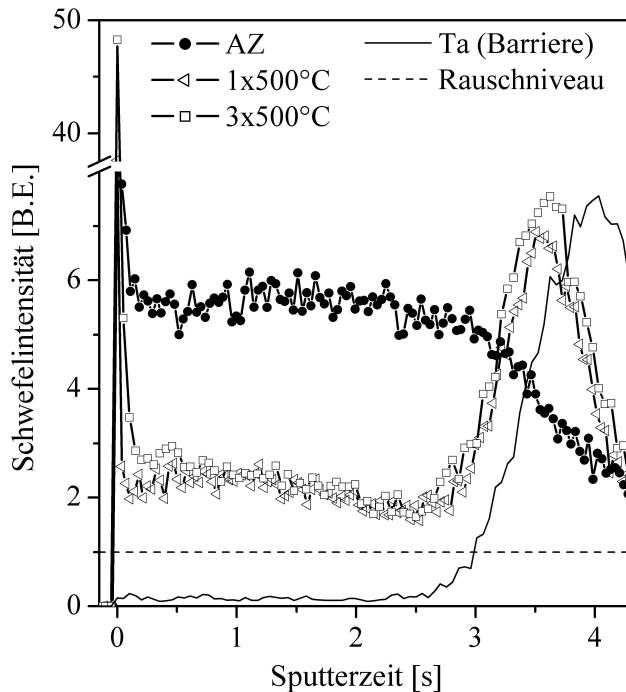
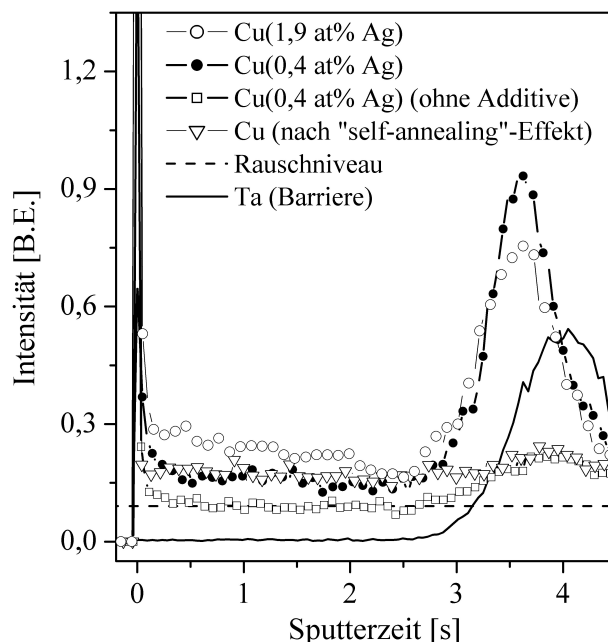


Abb. 6.24: Analyse der Schwefelverteilung (GD-OES-Messung) in einer Cu(1,9 at% Ag)-Schicht. Durch Temperung der Probe verringert sich der Schwefelgehalt im Inneren der Schicht durch Diffusion an die Grenzflächen.

Das Integral der Intensität über der Zeit liefert eine der Elementmasse proportionale Größe. Wird diese für den Ausgangszustand bestimmte Fläche gleich Eins gesetzt, so ergibt sich für den getemperten Zustand (3x500 °C) eine Fläche von 0,68. Somit kann davon ausgegangen werden, dass eine nicht zu vernachlässigende Menge an Schwefel (in diesem Fall eine Masse, die dem Integralwert von 0,32 entspricht) durch eine Wärmebehandlung aus der Schicht entfernt wurde. Die Differenz kann einerseits dadurch erklärt werden, dass an die Oberfläche diffundierter Schwefel durch die GD-OES nicht vollständig erfasst wird, bzw. dass ein gewisser Teil bei der Temperung unter Vakuum von der Oberfläche desorbiert. REM/WDX-Untersuchungen zeigen, dass der Schwefelgehalt mit ca. 0,1 at% in einer Cu(0,2 at% Ag)-Schicht im Ausgangszustand um eine Größenordnung höher ist als in einer reinen Cu-Schicht mit 0,01 at% (im Bereich der Nachweisgrenze des WDX-Systems). Darüber hinaus sei angemerkt, dass die Kupferschicht den „self-annealing“-Effekt [184] nach ihrer Abscheidung zeigte. Abbildung 6.25 stellt einen Vergleich zwischen einer Cu(Ag)- und einer reinen Cu-Schicht nach einer Wärmebehandlung (3x500 °C) dar. Im Gegensatz zu Cu(Ag) kann bei Cu weder der Einfluss einer Wärmebehandlung (nicht dargestellt) noch eine Grenzflächenanreicherung festgestellt werden. Allerdings sind die Schwefelkonzentrationen im Inneren der Schichten nahezu identisch. Diese könnten mit Schwefelausscheidungen in den Korngrenzen bzw. mit der im Kupfergitter gelösten Schwefelmenge verknüpft sein. Die atomare Löslichkeit von S in Cu ist jedoch mit ca. 10^{-4} [78] äußerst gering und wird durch entsprechend hohe Segregationsfaktoren von ca. 10^3 bis 10^5 (bestimmt im Temperaturbereich von 477 °C bis 954 °C; [323]) begleitet. Dies bedeutet, dass sich Schwefel bevorzugt an Grenzflächen (z.B. Korngrenzen) befindet. Bei Cu(Ag)-Schichten wird so viel Schwefel in die Schicht integriert, dass dieser nicht mehr im Gitter gelöst bzw. in die Korngrenzen ausgeschieden werden kann, sondern, wie beobachtet, bei thermischer Aktivierung an die äußeren Grenzflächen diffundiert. Als Quelle der Schwefelkontamination können zwei Möglichkeiten diskutiert werden. Einerseits die schwefelhaltigen Basiskomponenten des Elektrolyten (H_2SO_4 , CuSO_4) und andererseits schwefelhaltige Additive.

Um insbesondere den Einfluss der Additive zu analysieren, wurde eine Cu(Ag)-Schicht ohne Additivunterstützung abgeschieden und nach der Temperung ($3 \times 500^\circ\text{C}$) hinsichtlich der Schwefelverteilung untersucht (Abb. 6.25).

Abb. 6.25: Vergleich der GD-OES-Tiefenprofile von Cu(Ag)-Schichten mit unterschiedlichem Silberhalt mit einer reinen Cu-Schicht sowie einer Cu(Ag)-Schicht die ohne Additivunterstützung abgeschieden wurde. Alle Proben wurden $3 \times 500^\circ\text{C}$ getempert.



In Abb. 6.25 ist zu erkennen, dass ohne die Zugabe von Additiven kein Einbau von Schwefel in das Schichtgefüge erfolgt. Das Beispiel der additivfreien Abscheidung macht somit deutlich, dass H_2SO_4 und CuSO_4 eine untergeordnete Bedeutung haben. Die elektrolytischen Additive sind folglich eindeutig als primäre Schwefelquelle zu identifizieren, was in Übereinstimmung mit den Untersuchungen von Kang et al. [148] ist. Die geringe Schwefelanreicherung im Bereich der Grenzfläche, die sich auch bei reinen Kupferschichten nachweisen ließ, ist am wahrscheinlichsten auf Artefakte bei der Substratpräparation (z.B. geringe SO_4^- -Rückstände vom Aktivierungsprozess des Substrates vor der Beschichtung, Abschnitt 5.5) zurückzuführen und wird nicht durch die Beschichtung selbst verursacht. Für die Untersuchung der Diffusion zu den Grenzflächen, wurde eine Cu(Ag)-Schicht im Ausgangszustand jeweils mit $4\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ auf verschiedene Temperaturen aufgeheizt und mit $15\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ abgekühlt, um den entsprechenden Gefügestand zu konservieren (Abb. 6.26). Es wurde beobachtet, dass der Segregationsprozess bei ca. 250°C beginnt, wobei die erste signifikante Grenzflächenanreicherung bei 300°C detektiert wird. Eine Erhöhung der Temperatur führt zu einer weiteren Schwefelanreicherung. Nach dem ersten Temperzyklus bis 500°C ist dieser Prozess allerdings weitgehend abgeschlossen. Bei nachfolgenden Temperzyklen ändern sich die Schwefelverteilung bzw. die -anreicherung nur unwesentlich. Von besonderem Interesse ist die Art des Schwefel einbaus bzw. der chemische Bindungszustand. Eine detaillierte Beschreibung der durchgeführten XPS-Analysen findet sich in Referenz [324]. Bei der Analyse des Bindungszustandes von Schwefel ($\text{S}2\text{p}$ -Spektrum, Abb. 6.27) wurde lokal an der Oberfläche (bei ungetemperten Proben) ein Signal detektiert, welches sich einer Sulfatbindung ($-\text{SO}_4^-$) zuordnen lässt [325,326]. Allerdings verschwindet dieses bei leichtem Sputtern der Oberfläche mit einem Ar-Ionenstrahl und ist deshalb am wahrscheinlichsten CuSO_4 -Rückständen vom elektrochemischen Beschichtungsprozess zuzuordnen.

Im Vergleich dazu wurde, unabhängig von einem Ar-Beschuss und einer Wärmebehandlung, ein Sulfid-Peak im gesamten Schichtquerschnitt inklusive der Grenzfläche zur Barriere nachgewiesen.

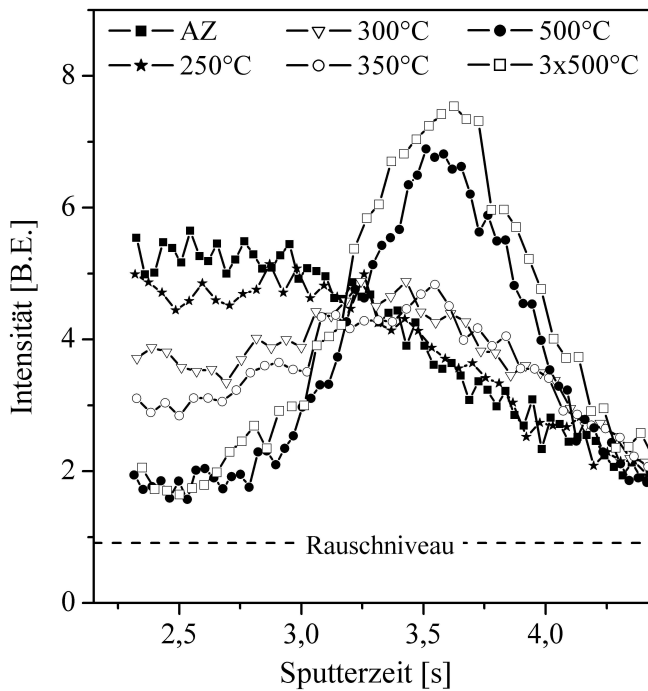


Abb. 6.26: GD-OES-Untersuchung des Segregationsverhaltens von Schwefel im Bereich der Grenzfläche zur Ta-basierten Barriere am Beispiel einer Cu(1,9 at% Ag)-Schicht.

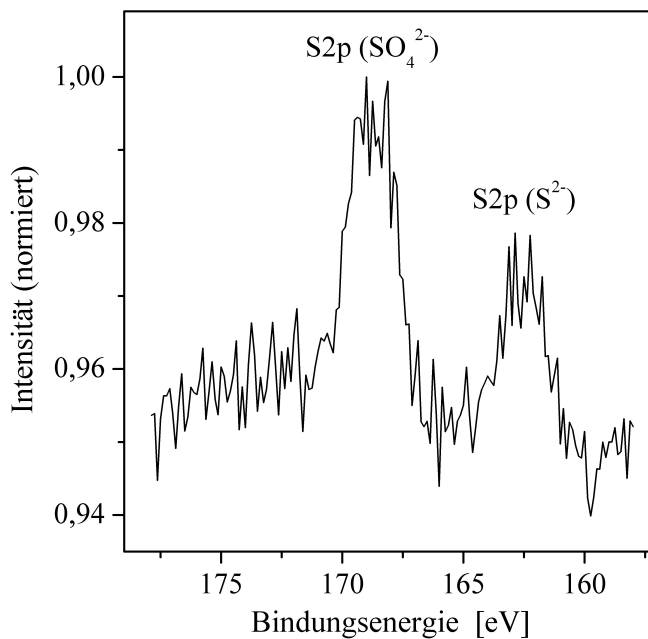


Abb. 6.27: XPS-S2p-Spektrum der Oberfläche einer Cu(0,4 at% Ag)-Schicht. Das Spektrum zeigt sowohl einen Sulfat- als auch einen Sulfidpeak.

Sulfidbindungen können in Cu(Ag)-Schichten in Kombination mit Cu, Ag und den Additiven existieren. Der Nachweis von Ag₂S ist schwierig, da die Peaklagen von Ag₂S und metallischem Ag im Ag3d-Spektrum nahezu identisch sind [325]. Allerdings wurde keine systematische Variation des S2p- mit dem Ag3d-Signal bzw. eine Verknüpfung zwischen der Schwefel- und der Silberverteilung beobachtet, weshalb eine Ag₂S-Bildung auszuschließen ist.

Eine Untersuchung des $\text{Cu}_{2p_{3/2}}$ -Signals zeigt, dass die Peakform Änderungen aufweist, die sowohl durch Cu_xS als auch durch Kupferoxide (z.B. CuO) hervorgerufen werden können [325]. Basierend auf dem Tiefenprofil des Sauerstoffsignals und einer Trennung des Peaks mit der Faktoranalyse [326, 327] konnten sowohl CuO (insbesondere im Oberflächenbereich) als auch Cu_xS -Verbindungen nachgewiesen werden. Für das System Cu-S sind fünf stabile Phasen bekannt (CuS , Cu_2S , $\text{Cu}_{1,95}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,8}\text{S}$, $\text{Cu}_{1,75}\text{S}$, [208]). Die eindeutige Identifikation der entsprechenden Phase ist auf Grund der geringen Signalintensitäten und Peakverschiebungen (vergleichbarer Bindungszustand der Komponenten) äußerst anspruchsvoll. Jedoch scheinen die $\text{Cu}_{>1}\text{S}$ -Verbindungen besser als CuS mit den gemessenen Spektren übereinzustimmen. Des Weiteren wird in der Literatur berichtet, dass CuS thermisch nicht stabil ist und bereits bei Temperaturen von ca. 220°C zerfällt [328]. Um die Bildung von Cu_xS -Verbindungen erklären zu können, müssen die elektrolytischen Additive näher beleuchtet werden. Wie in Abschnitt 3.4.1 dargestellt, liegt bei den Additiven MPS und SPS Schwefel bereits in einer Sulfidbindung vor. MPS ist instabil und kann mit Cu^{2+} -Ionen zu SPS bzw. dessen Derivaten reagieren. Bei dieser Interaktion zwischen MPS, SPS und Cu werden kupferhaltige Thiolatkomplexe während der elektrochemischen Abscheidung gebildet [144, 329]. Untersuchungen zeigen, dass durch Spaltung der Disulfidbindung im SPS die Disulfid- oder Thiolatreste stark an der Kupferoberfläche anhaften können und z.T. in das Schichtgefüge eingebaut werden [148]. Der Grund für den erhöhten Schwefeleinbau bei $\text{Cu}(\text{Ag})$ -Schichten kann mit einer Änderung der Aktivität der Additivmischung, hervorgerufen durch die Abwesenheit von Cl^- -Ionen, erklärt werden (z.B. verringerte Effektivität von PEG [143]). Auch die Wirkung der anwesenden NO_3^- -Ionen ist noch unklar. Obwohl keine direkte Korrelation zwischen Silbermenge und Schwefelkonzentration beobachtet wurde, könnte Silber den Schwefeleinbau fördern. Auf Grund der hohen Affinität von Schwefel zu Silber könnten sich intermediäre Ag-S-Verbindungen bilden, welche anschließend von den unedleren Kupferatomen der Schicht unter Bildung von Cu_xS -Verbindungen reduziert werden.

6.5.5 Sonstiges

Mit SIMS konnten im $\text{Cu}(\text{Ag})$ -Schichtgefüge Spurenkonzentrationen von Cl und OH^- -Fragmente nachgewiesen werden (Abb. 6.28). Die detektierten OH^- -Fragmente können sowohl von organischen Additivmolekülen als auch von Wasser stammen. Wasser ist Bestandteil des Elektrolytbades und könnte während des Schichtwachstums in Poren des Gefüges (vgl. Abschnitt 6.1) eingelagert werden. Durch eine Wärmebehandlung von $3 \times 500^\circ\text{C}$ verringert sich das OH^- -Signal drastisch im Inneren der Schicht. Einzig ein geringes Signal verbleibt im Oberflächenbereich. Unabhängig davon, ob diese OH^- -Fragmente von organischen Additiven oder von eingelagerten Wassermolekülen herühren, ist die OH^- -Konzentration nach einer Wärmebehandlung äußerst gering. Abbildung 6.28 zeigt neben dem OH^- -Profil den Verlauf der Cl-Konzentration nach einer Wärmebehandlung in einer $\text{Cu}(1,9 \text{ at\% Ag})$ -Schicht. Ein Einfluss der Wärmebehandlung auf die Verteilung von Cl konnte nicht beobachtet werden. Chlor kommt als negativ geladenes Ion in den Additiven vor. Auf Grund der Existenz von Silberionen wurden die Chlorionen aus der Additivmischung durch Zugabe von AgNO_3 ausgefällt, bevor diese zur Anwendung kam (Abschnitt 5.3 auf Seite 55). Bei der Reaktion zwischen Cl^- und Ag^+ bildet sich das schwer lösliche Salz AgCl (Löslichkeitsprodukt: $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol}^2\text{l}^{-2}$). Chlorionen können somit nur in dieser sehr geringen Gleichgewichtskonzentration innerhalb des Elektrolyten existieren. Der Einbau von Chlor in Form von AgCl -Partikeln sollte also vernachlässigbar sein.

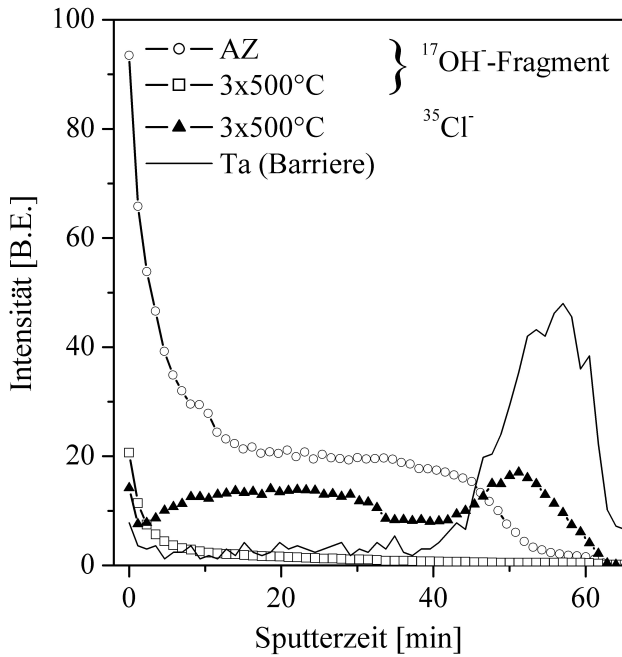


Abb. 6.28: SIMS-Tiefenprofile des Spurenelements Cl und von OH^- -Fragmenten. Während sich die OH^- -Konzentration durch eine Wärmebehandlung signifikant verringert, bleibt das Cl-Konzentrationsprofil unbeeinflusst.

Vergleiche mit reinen Kupferschichten zeigen jedoch, dass Chlor in diesen Schichten in weit größerem Maße eingebaut wird. Dies ist verständlich, da Cl^- -Ionen als Additivkomponente den Elektrolyten in entsprechend hoher Konzentration zur Kupferabscheidung zugegeben werden [145, 153].

6.6 Elektrische Eigenschaften

Im Ausgangszustand besitzen Cu(Ag)-Schichten mit der Dicke von $1\ \mu\text{m}$ einen spezifischen elektrischen Widerstand von $2,3\ \mu\Omega\text{cm}$ bis zu $3,1\ \mu\Omega\text{cm}$. Dieser steigt mit dem Silbergehalt an (Abb. 6.29a). Im Vergleich mit einer reinen Kupferschicht ($h_f = 1\ \mu\text{m}$: $\rho_{\text{Cu}} = 1,9\ \mu\Omega\text{cm}$), die den „self-annealing“-Effekt zeigte, ist der Widerstand signifikant erhöht. Als Ursache der Widerstandserhöhung können verschiedene Komponenten diskutiert werden, die sich gemäß der *Mattiessen'schen* Regel additiv überlagern (Gleichung 6.4).

$$\rho_f = \rho_T + \rho_S + \rho_G \quad (6.4)$$

Der spezifische elektrische Widerstand einer Schicht ρ_f wird durch eine temperaturabhängige Komponente ρ_T (Elektron-Phonon-Wechselwirkung), durch strukturelle Defekte ρ_S (Versetzungen, Leerstellen, Legierungselemente, Verunreinigungen) sowie durch geometriebedingte Streuanteile ρ_G (innere und äußere Grenzflächen) erhöht (Abschnitt 3.1.3). Die Einlagerung von Silber in die Kupfermatrix (Mischkristallbildung, Abschnitt 6.2) führt zu einer Gitterverzerrung und folglich zu zusätzlichen Streuanteilen. Je höher der gelöste Legierungsanteil ausfällt, desto größer ist folglich die Störung des Gitters und damit die Elektronenstreuung. Die Lösung von Silber in der Kupfermatrix ruft gemäß [4] eine Widerstandserhöhung von $0,14\ \mu\Omega\text{cm}/1\ \text{at\% Ag}$ hervor. Für eine Cu(1,6 at% Ag)-Schicht wurde die Menge des gelösten Silbers im Ausgangszustand in Abhängigkeit von der Stromdichte zu 0,8 at% bzw. 1,6 at% bestimmt (Abb. 6.11 auf Seite 75).

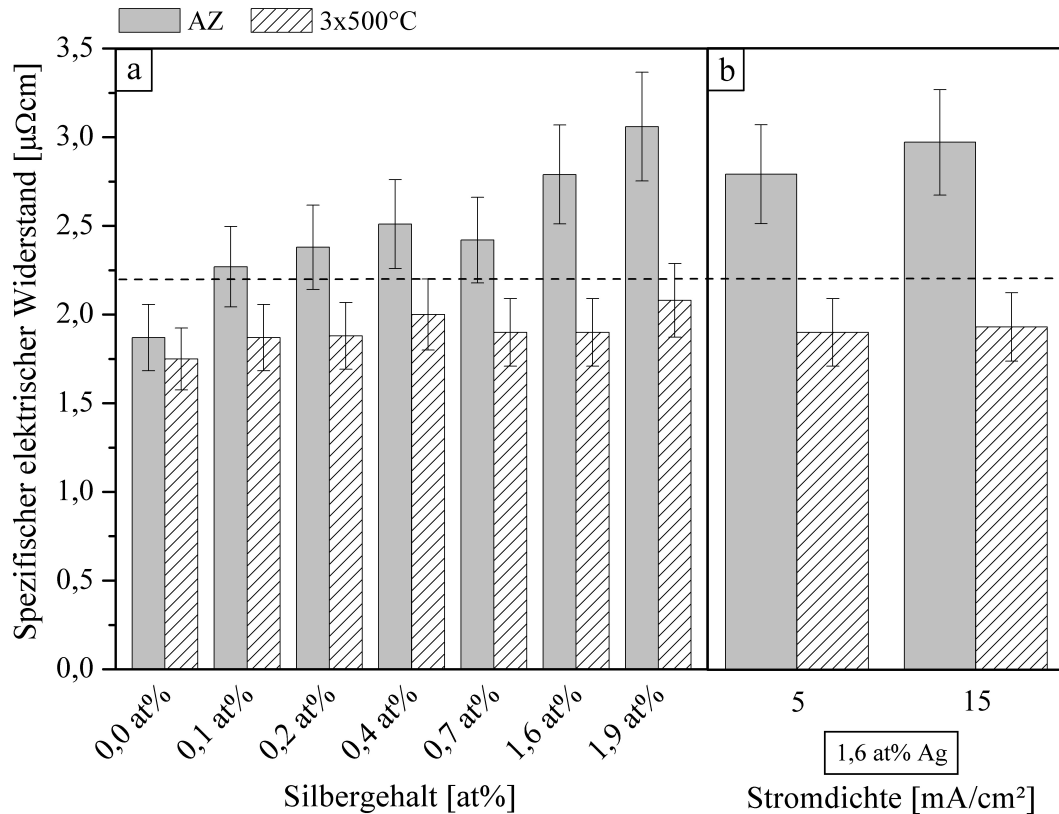


Abb. 6.29: Spezifischer elektrischer Widerstand in Abhängigkeit vom Silbergehalt sowie von der Stromdichte im Ausgangszustand und nach einer Wärmebehandlung. Zum Vergleich ist das ITRS-Kriterium (gestrichelte Linie) mit $\rho \leq 2,2 \mu\Omega\text{cm}$ [1] dargestellt.

Diese Silbermenge würde zu einer spezifischen Widerstandserhöhung von $0,1 \mu\Omega\text{cm}$ bzw. $0,2 \mu\Omega\text{cm}$ führen. Trotz der Messunsicherheiten ergibt sich dieser stromdichteabhängige Trend auch in Abb. 6.29b. Durch eine Wärmebehandlung reduziert sich der Widerstand bei allen Cu(Ag)-Schichten um $0,3 \mu\Omega\text{cm}$ bis $1,0 \mu\Omega\text{cm}$ auf $(1,9 \pm 0,1) \mu\Omega\text{cm}$, wobei das ITRS-Kriterium [1] von $\rho \leq 2,2 \mu\Omega\text{cm}$ im Rahmen der Fehler bis zu ca. 1,6 at% erfüllbar ist. Durch Ausscheidung von Silber aus der Kupfermatrix im Zuge der Temperung verringert sich der Grad der Gitterverzerrung und folglich der Widerstand. Ausscheidungen beeinflussen, im Vergleich zu Mischkristallen, die elektrischen Eigenschaften zumeist nur gering (Parallelschaltung). Ag(Cu)-Ausscheidungen sollten sogar einen geringeren Widerstand als die umgebende Cu(Ag)-Matrix aufweisen. Neben dem Legierungselement müssen auch Verunreinigungen (Abschnitt 6.5), Gitterdefekte sowie Änderungen der Korngröße in die Diskussion der Widerstandsentwicklung einfließen. Um die Bedeutung der einzelnen Anteile abzuschätzen, wurden zusätzlich die Restwiderstände sowohl von einer Cu(1,6 at% Ag)- als auch von einer reinen Cu-Schicht, die den „self-annealing“-Effekt zeigte, im Ausgangszustand und nach einer Wärmebehandlung ($3 \times 500^\circ\text{C}$) bestimmt (Abb. 6.30). Hierfür wurden die Proben bis auf 4 K abgekühlt, so dass der thermische Anteil ρ_T vernachlässigbar ist. Da die Kupferschicht den „self-annealing“-Effekt zeigte, liegt ein Gefüge mit einer mittleren Korngröße von ca. $2,5 \mu\text{m}$ vor. Auf Grund der großen Körner kann der Einfluss der Korngrenzen sowie bei einer Dicke von $1 \mu\text{m}$ auch der Einfluss der Schichtdicke auf den elektrischen Widerstand weitgehend vernachlässigt werden.

Des Weiteren wird bei Wärmebehandlung kein signifikantes Kornwachstum in diesen Kupferschichten beobachtet, da die mittleren Korndurchmesser bereits deutlich die Größe der Schichtdicke übersteigen (gehemmtes 2D-Wachstum). Die thermisch induzierte Änderung des Restwiderstandes von $0,03 \mu\Omega\text{cm}$ wird folglich von der Verringerung der Defektdichte bestimmt. Diese kann sich prinzipiell sowohl aus einer Änderung der Leerstellenkonzentration als auch aus einer Verringerung der Versetzungsdichte sowie der Konzentration von Verunreinigungen ergeben. Versetzungen wurden mit TEM in dünnen Cu-Schichten detektiert [330]. Wird die Widerstandsänderung einzig der Versetzungsvernichtung zugeschrieben, kann nach *Brown* [331] die Änderung der Versetzungsdichte nach der Wärmebehandlung mit $\Delta N_V = 0,625 \cdot 10^{19} \Omega^{-1} \text{cm}^{-3} \cdot \Delta \rho$ zu $\Delta N_V = 2 \cdot 10^{15} \text{m}^{-2}$ abgeschätzt werden. Die Vernichtung einer derart großen Anzahl von Versetzungen ist auszuschließen, da selbst bei Rekristallisationsprozessen stark verformter Metalle ($N_V \approx 10^{16} \text{m}^{-2}$) nur eine Reduzierung von maximal 10^6m^{-2} [96] erreicht wird. Des Weiteren sollte das Cu-Gefüge nach Ablauf des „self-annealing“-Effektes (Raumtemperaturrekristallisation) bereits in einem versetzungsarmen Zustand vorliegen. Eine weitere Möglichkeit ist die Vernichtung von Überschussleerstellen und Mikroporen (akkumulierte Leerstellen).

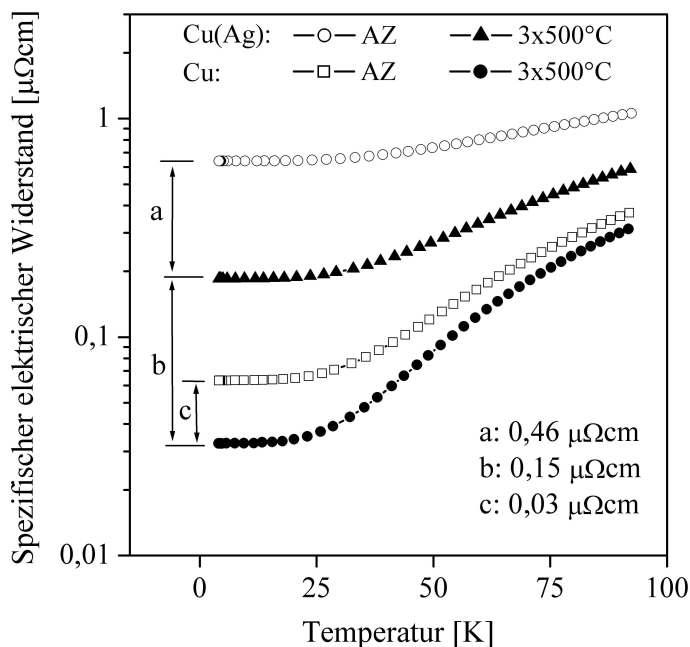


Abb. 6.30: Bestimmung des elektrischen Restwiderstandes bei einer Temperatur von 4 K an einer Cu(1,6 at% Ag)- und einer Cu-Probe (Dicke: $1 \mu\text{m}$) im Ausgangszustand sowie nach einer Wärmebehandlung.

Korhonen et al. [67] wiesen darauf hin, dass überschüssige Leerstellen in Anwesenheit von Versetzungen und inneren bzw. äußeren Grenzflächen auf Grund der geometrischen Beschränkungen kaum in einer dünnen Schicht vorliegen können. Nach [332] würde eine Widerstandsänderung von $0,03 \mu\Omega\text{cm}$ einer vernichteten Leerstellenkonzentration von 15 at% entsprechen (gemäß $\Delta \rho \cdot 5 \cdot 10^7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$). Folglich ist ein deutlicher Leerstellenüberschuss vorauszusetzen, was gemäß *Korhonen et al.* [67] nicht sehr wahrscheinlich erscheint, wie auch die Beseitigung von Mikroporen. Hierbei müsste sich die effektive Leiterquerschnittsfläche um nahezu 50 % vergrößern. Aus diesen Überlegungen heraus ist vielmehr ein Zusammenspiel aller diskutierten Mechanismen in Betracht zu ziehen, wobei insbesondere die Verringerung der Konzentration von Verunreinigungen als dominierend angenommen wird. Nachfolgend wird diese Widerstandsänderung von $0,03 \mu\Omega\text{cm}$ einzig der Reduzierung der Schichtkontamination zugeschrieben.

Unter der Annahme, dass der Verunreinigungsgrad nach der Wärmebehandlung sehr gering ist und sich das Korngrenzenvolumen nicht ändert, ergibt sich der verbleibende Restwiderstand aus der thermodynamischen Gleichgewichtskonzentration der Leerstellen und der Versetzungsdichte. Wird eine molare Bildungsenergie für eine Leerstelle von $Q_0=140 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$ angenommen [333], ergibt sich für $T = 4 \text{ K}$ eine Leerstellenkonzentration mit $c_0 = \exp\left(-\frac{Q_0}{N_A k T}\right)$ von nur ca. 10^{-2} at\% , die keinen signifikanten Widerstandsbeitrag liefern sollte. Für die Versetzungsdichte dieser Kupferschicht nach der Wärmebehandlung ergibt sich ein Wert von ca. $2 \cdot 10^{15} \text{ m}^{-2}$, was nur weniger als eine Größenordnung höher ausfällt, als der an PVD-Kupferschichten röntgenographisch ermittelte Wert von ca. $4 \cdot 10^{14} \text{ m}^{-2}$ [113]. Die temperaturabhängige Widerstandsentwicklung bzw. der verbleibende Restwiderstand einer mit $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ abgeschiedenen Cu(1,6 at% Ag)-Schicht (Abb. 6.30) wird, im Vergleich mit der Kupferschicht, durch die Einlagerung von Silber und durch die Korngröße bzw. deren thermische Entwicklung geprägt. Wird von der thermischen Widerstandsänderung von $0,46 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ ein Mischkristallanteil von $0,05 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ sowie ein Defekt- und Verunreinigungsanteil von $0,07 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ abgezogen (siehe nachfolgender Text), ergibt sich eine verbleibende Widerstandsdifferenz von $0,34 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$. Die mehr als doppelte Konzentration von Verunreinigungen in Cu(Ag)-Schichten gegenüber reinen Cu-Schichten wird durch den nicht vorhandenen „self-annealing“-Effekt und die Messergebnisse in Abb. 6.31 angenommen. Die Differenz von $0,34 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ sollte sich durch die Verringerung der spezifischen Korngrenzfläche im Zuge des Kornwachstums ergeben, was den elektrischen Widerstand gemäß dem Modell von Mayadas und Shatzkes [35] verringert. Wird von einer mittleren Korngröße von 200 nm im Ausgangszustand ausgegangen, liefert das Modell eine Vergrößerung der Korngröße auf ca. 600 nm bis 700 nm (real: ca. 550 nm). Mit dem Widerstandsbetrag kann auch auf die vernichtete spezifische Korngrenzfläche geschlossen werden [331], wobei $\Delta S_{KG} = 4,2 \cdot 10^5 \text{ }\mu\Omega\text{cm}^2 \cdot \Delta\rho \approx 10^7 \text{ m}^{-1}$ beträgt. Zum Widerstand tragen im Wesentlichen nur solche Korngrenzen bei, die mit ihrer Flächennormalen zur Stromrichtung orientiert sind. Wird angenommen, dass die Körner eine kolumnare sechseckige Form aufweisen, so entspricht dies einer Vergrößerung der Körner von 200 nm auf 600 nm .

Die Änderung des spezifischen Widerstandes durch die thermische Gefügeentwicklung kann dazu verwendet werden, um diese näher zu charakterisieren (Abb. 6.31). Der Widerstandsverlauf zeigt eindeutig, dass die Gefügeentwicklung im Wesentlichen innerhalb der ersten Aufheizphase bis auf $500 \text{ }^\circ\text{C}$ stattfindet. Bereits beim Abkühlen können im Rahmen der Fehler keine Abweichungen zu den nachfolgenden Zyklen gefunden werden. Die irreversible Änderung des Widerstandes kann in zwei Bereiche unterteilt werden. Der erste Bereich (I) mit einer Widerstandsänderung von $0,07 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ befindet sich im Temperaturbereich von $140 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $210 \text{ }^\circ\text{C}$. Der zweite Bereich (II) mit $\Delta\rho = 0,43 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ läuft im Temperaturbereich von $250 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $450 \text{ }^\circ\text{C}$ ab, wobei die Änderung des Widerstandes und damit die Gefügeumwandlung zwischen $300 \text{ }^\circ\text{C}$ und $330 \text{ }^\circ\text{C}$ am größten ist. Im ersten Temperaturbereich wurden weder die Ausscheidung von Silber noch ein Kornwachstum beobachtet. Des Weiteren können auch Leerstellen und Versetzungsauslöschung weitgehend ausgeschlossen werden. Deshalb scheint der erste Bereich am ehesten durch die Umverteilung von Verunreinigungen hervorgerufen zu werden. Bei PVD-Cu-Schichten [98], die im Ausgangszustand eine höhere Reinheit als elektrochemisch abgeschiedene Cu- und Cu(Ag)-Schichten aufweisen sollten, kann ein derartiger Bereich nicht gefunden werden. Innerhalb des zweiten Bereiches findet die eigentliche Gefügeentwicklung mit der Umverteilung von Silber und dem Kornwachstum statt. Die irreversible Widerstandsänderung von $0,43 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ ist mit den abgeschätzten Anteilen für die Korngrenzenvernichtung und die Silberausscheidung von insgesamt $0,39 \text{ }\mu\Omega\text{cm}$ in Übereinstimmung.

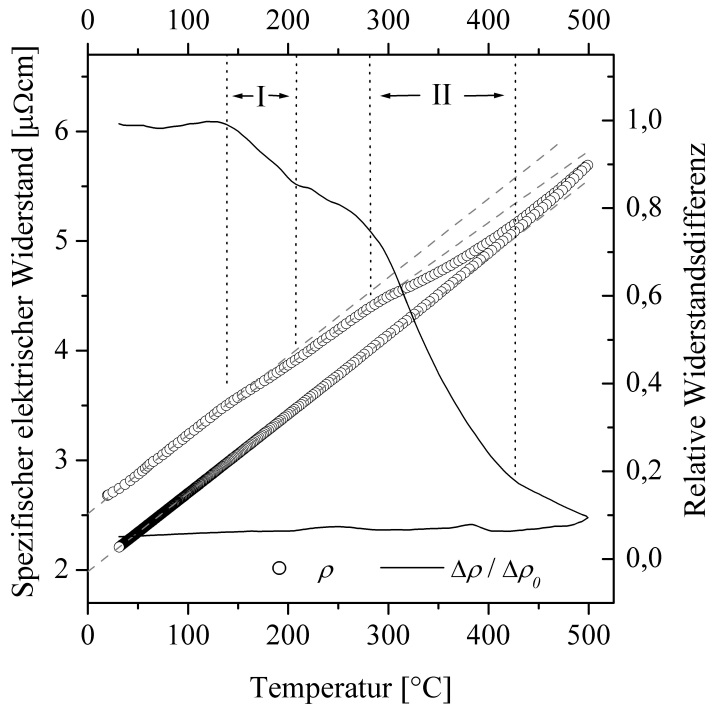


Abb. 6.31: Widerstandsentwicklung in Abhängigkeit von der Temperatur während des ersten Temperzyklus sowie Darstellung der irreversiblen Differenz zwischen dem ersten und zweiten Zyklus.

Der thermische Anteil des spezifischen Widerstandes ρ_T kann anhand Abb. 6.31 bzw. auf Basis dieser Messungen ebenfalls evaluiert werden. Im Temperaturbereich von 30 °C bis 300 °C ist die thermische Widerstandsänderung nahezu linear (nach dem ersten Aufheizen). Darüber hinaus treten zunehmend Abweichungen von der Linearität auf, wobei das gesamte Kurvenverhalten mit einem Polynom beschrieben werden kann. Für den thermischen Widerstandsverlauf (Bezug auf 23 °C bzw. 296 K) existiert für Cu(Ag)-Schichten der folgende Zusammenhang:

$$\frac{\rho_T}{\rho_{296\text{ K}}} = (0,92 \pm 0,01) + (3,23 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1} \cdot T + (0,51 \pm 0,12) \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-2} \cdot T^2. \quad (6.5)$$

In den meisten Fällen wird in der Literatur nur der lineare Anteil angegeben, wobei sich dieser entsprechend mit $(3,23 \pm 0,07) \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ ergibt, was deutlich geringer ausfällt als der Wert von reinem kompaktem Kupfer mit $4,33 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [4] und auch von Kupferschichten mit $3,68 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$ [55]. Die Ursachen für den deutlich verringerten Temperaturkoeffizienten sind bisher nicht bekannt.

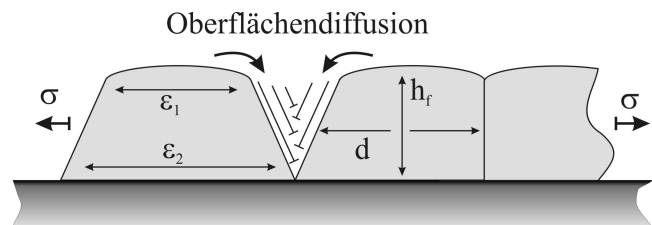
THERMOMECHANISCHES VERHALTEN VON Cu(Ag)-SCHICHTEN

7.1 Vorbetrachtungen

7.1.1 Spannungskomponenten im Cu(Ag)-Schichtsystem

Die Bestimmung der Schichtspannung mit der Substratkrümmungsmethode liefert einen mittleren Spannungswert σ_f , da lokale Spannungen nicht aufgelöst werden können. Die Beschränkung der Korngrenzendiffusion infolge der Substrathaftung (Abschnitt 3.3.3) führt dazu, dass Spannungen im Inneren der Körner nicht vollständig durch diesen Mechanismus abgebaut werden können [118], auch wenn die Korngrenzen spannungsfrei sind. Durch Austausch von Atomen zwischen den Korngrenzen und der Oberfläche wird die auf die Korngrenze wirkende Normalspannung plastisch abgebaut. Dieser Materialaustausch kann nach Gao et al. [122] als Einschub bzw. als Abbau von Stufenversetzungen interpretiert werden (Abb. 7.1).

Abb. 7.1: Schematische Darstellung des Abbaus der Schichtspannung durch beschränkte Korngrenzendiffusion (nach Gao et al. [122]).



Die maximale Spannung im Korninneren wird als Intragranularspannung σ_0 bezeichnet und entspricht der Schichtspannung, die ohne Korngrenzenrelaxation auftreten würde. Tritt kein Spannungsabbau in der Schicht auf, ist $\sigma_f = \sigma_0 = M \cdot \Delta\alpha\Delta T$. Jede Verringerung der Korngrenzenspannung σ_{KG} verringert die Spannung im Korn, wobei jedoch stets eine mittlere Restspannung σ_{Rest} im Korninneren verbleibt. Unter der Annahme, dass die Korngrenzen vollständig spannungsfrei sind (freistehendes Korn) und das Substrat einer fiktiven positiven Dehnung (Zug) unterliegt, wurden die geometrische Änderung sowie der Spannungsgradient mit der FEM-Rechnung¹ simuliert (Abb. 7.2). Die Restspannung im Korn ist an der Grenzfläche zum Substrat am größten und verringert sich mit zunehmender Nähe zu den Korngrenzen bzw. zur Oberfläche. Die unrelaxierbare Spannung an der Grenzfläche zum Substrat entspricht der Intragranularspannung σ_0 . Die Spannung σ_{Rest} kann einzig über Volumendiffusion bzw. Versetzungskriechen abgebaut werden.

¹ siehe Anhang

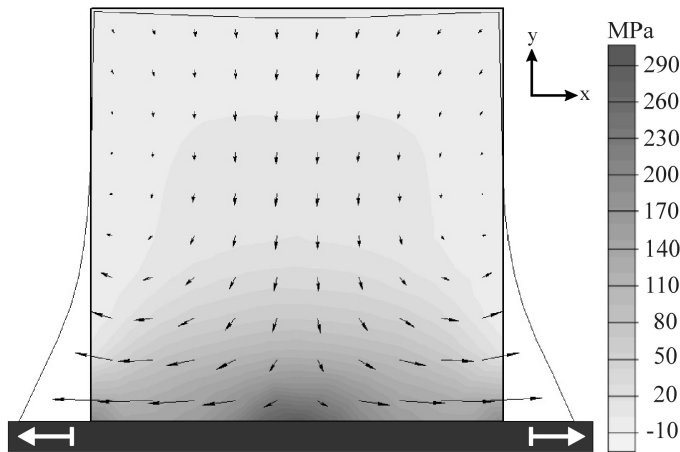


Abb. 7.2: FEM-Simulation des mechanischen Spannungsfeldes sowie der Deformation bzw. der Deformationsvektoren für ein Korn mit $\sigma_{KG} = 0$ MPa bei fiktiver Ausdehnung des Substrates (Zugspannungen).

Bei Vernachlässigung der Diffusion in der Grenzfläche zum Substrat und unter der Voraussetzung einer kolumnaren Kornstruktur kann angenommen werden, dass die Formänderung des Kornes durch Abbau der Korngrenzspannung und damit σ_{Rest} nur von der Korngeometrie (Breite-Höhe-Verhältnis: $\frac{d}{h_f}$) abhängig ist. Der Einfluss von σ_{KG} auf die Höhe von σ_f kann somit durch einen geometrieabhängigen Korrelationsfaktor Λ beschrieben werden (Gleichung 7.1).

$$\sigma_f = \sigma_0 - \Lambda \cdot (\sigma_0 - \sigma_{KG}) \quad \text{mit} \quad \Lambda = \left(1 - \frac{\sigma_{Rest}}{\sigma_0}\right) \quad (7.1)$$

Zur Evaluierung von $\sigma_{Rest} = f\left(\frac{d}{h_f}\right)$ bzw. von Λ existieren verschiedene Ansätze. Aleck [334] berechnete die Spannungsverteilung in einer rechteckigen Platte, die mit ihrer Unterseite auf einem anderen Material haftet. Der hier konstruierte Fall lässt sich auch auf die Spannungssituation in einem Korn mit spannungsfreien Korngrenzen abstrahieren. Die mittlere Kornspannung bei $\sigma_{KG} = 0$ ergibt sich gemäß Gleichung 7.2.

$$\sigma_f = \sigma_0 \cdot (1 - \Lambda) = \sigma_0 \int_0^{h_f} \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^6 A_{ij} \cdot y^{i-1} - 1 \, dy \quad \text{mit} \quad \begin{aligned} \sum_{i=1}^6 A_{1j} \cosh\left(\lambda_j \cdot \frac{d}{2h_f}\right) &= 1 \\ \sum_{i=1}^6 A_{2j} \cosh\left(\lambda_j \cdot \frac{d}{2h_f}\right) &= 0 \\ \sum_{i=1}^6 A_{3j} \cosh\left(\lambda_j \cdot \frac{d}{2h_f}\right) &= 0 \end{aligned} \quad (7.2)$$

Ein anderer Ansatz, welcher von Weiss und Gao [132] vorgestellt wurde, basiert auf den Betrachtungen zur Rissausbreitung von Xia et al. [335]. Die genaue Herleitung der Gleichung 7.3 ist allerdings in [132] nicht gegeben.

$$\sigma_f = \sigma_0 \cdot (1 - \Lambda) = \sigma_0 \cdot \left[1 - \frac{4h_f}{d} \cdot \tanh\left(\frac{d}{4h_f}\right)\right] \quad (7.3)$$

Ausgehend von einer einfachen geometrischen Überlegung wurde von *Weiss* unter Anwendung des *Saint-Venant*-schen Prinzips [336] ein weiterer Lösungsansatz für Λ vorgeschlagen (Gleichung 7.4).

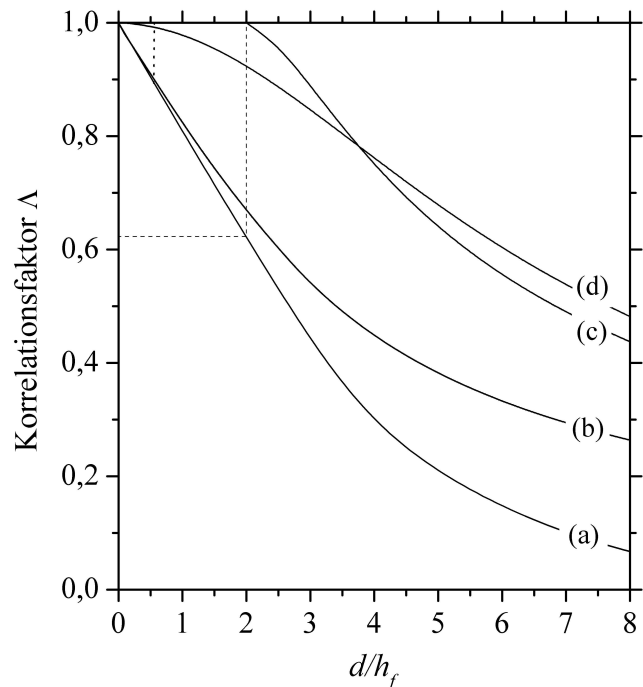
$$\sigma_f = \sigma_0 \cdot (1 - \Lambda) = \sigma_0 \cdot \frac{(d - 2h_f)^2}{d^2} \quad (7.4)$$

Unter der Annahme, dass die Korngrenzen vollständig spannungsfrei sind, wurde Λ für verschiedene $\frac{d}{h_f}$ -Verhältnisse des Weiteren mit FEM-Modellierung bestimmt. Zu diesem Zweck wurde das Spannungsfeld in einem freistehenden Korn ermittelt (vgl. Abb. 7.2) und die mittlere Restspannung mit σ_0 korreliert. Der numerisch ermittelte Zusammenhang zwischen $\frac{d}{h_f}$ und Λ kann im Bereich $\frac{d}{h_f} = 0 \dots 10$ mit einem Polynom sechster Ordnung beschrieben werden (Gleichung 7.5):

$$\begin{aligned} \Lambda = 1 - 0,175 \frac{d}{h_f} - 0,00254 \left(\frac{d}{h_f} \right)^2 + 0,00535 \left(\frac{d}{h_f} \right)^3 - 7,5 \cdot 10^{-4} \left(\frac{d}{h_f} \right)^4 \dots \\ \dots + 4,26 \cdot 10^{-5} \left(\frac{d}{h_f} \right)^5 - 8,81 \cdot 10^{-7} \left(\frac{d}{h_f} \right)^6 \end{aligned} \quad (7.5)$$

Die Ergebnisse der verschiedenen Ansätze in Abhängigkeit von $\frac{d}{h_f}$ sind in Abb. 7.3 dargestellt. Die Berechnung gemäß dem *Aleck*-Modell erfolgte mit Gleichung 7.2, wobei für die Koeffizienten λ_j die von *Blech* et al. [337] berechneten Werte verwendet wurden.

Abb. 7.3: Darstellung des Korrelationsfaktors Λ in Abhängigkeit von $\frac{d}{h_f}$ für die verschiedenen Modelle: (a) Aleck [334] (b) FEM-Rechnung (c) Weiss [132] (d) Gao/Weiss [132]



In Abhängigkeit von dem Modell ergeben sich z.T. stark voneinander abweichende Werte für den Korrelationsfaktor. Für dünne Schichten ist das $\frac{d}{h_f}$ -Verhältnis typischerweise kleiner 2, wobei in Abhängigkeit vom jeweiligen Modellansatz für $\frac{d}{h_f} = 2$ Werte von $\Lambda = 0$ bis 0,62 erhalten werden. Sowohl für das *Aleck*-Modell (bis $\frac{d}{h_f} < 2,7$) als auch für das FEM-Modell (bis $\frac{d}{h_f} < 1,5$) existiert eine nahezu lineare Abhängigkeit zwischen Λ und $\frac{d}{h_f}$, allerdings mit unterschiedlichen Anstiegen. Wird bei Cu(Ag)-Schichten von einem mittleren $\frac{d}{h_f}$ -Verhältnis von ca. 0,55 ausgegangen, dann liefern das FEM- und *Aleck*-Modell einen nahezu identischen Wert von etwa $\Lambda \approx 0,9$. Nach dem Ansatz von *Weiss* ($\Lambda \approx 1$) würde die Spannung im Korn durch Korngrenzendiffusion nahezu vollständig abgebaut werden ($\sigma_{Rest} \approx 0 \text{ Pa}$). Die mittlere Spannung ist folglich, wie auch beim *Weiss/Gao*-Modell ($\Lambda = 0,99$), von σ_{KG} dominiert. Die Evaluierung der verschiedenen Modelle kann nur anhand experimenteller Befunde erfolgen. Das Cu(Ag)-Gefüge ist nur als teilkolumnar zu betrachten. Aus diesem Grund können zusätzliche Spannungsrelaxationen auftreten, da zwischen den zur Oberflächennormalen parallelen, spannungsfreien Korngrenzen und den dazu senkrechten Korngrenzen ein Spannungsgradient und damit eine Triebkraft für eine Diffusion besteht. Der Spannungsabbau über Korngrenzendiffusion in einer dünnen Cu(Ag)-Schicht kann folglich auch Anteile des *Coble*-Kriechens enthalten (Gleichung 3.12a auf Seite 18), wodurch die Hemmung dieses Mechanismus geringer ausfällt. Der Anteil der Schichtspannung, der durch Korngrenzendiffusion abgebaut werden kann, ist bei nicht- bzw. teilkolumnaren Gefügen größer, wodurch auch der Wert von Λ ansteigt.

7.1.2 Härtungsmechanismen in Cu(Ag)-Legierungsschichten

Durch Legierungsbildung wird auch bei Cu(Ag)-Schichten eine Steigerung der Festigkeit erwartet. Ausgehend vom Gefügezustand der Schichten (Kapitel 6) können (i) die Mischkristallhärtung, (ii) die Ausscheidungshärtung und (iii) die Härtung durch Zwillingsbildung diskutiert werden. Ausscheidungs- und Mischkristallhärtung werden bei kompakten Cu(Ag)-Legierungen beobachtet (Abschnitt 3.6 auf Seite 37). Röntgenuntersuchungen (Abschnitt 6.2) zeigen, dass nach der Temperung bis zu 0,8 at% Ag im Kupfergitter gelöst werden können, was in einer geänderten Gitterkonstante zum Ausdruck kommt. Der Einbau von Silberatomen in die Kupfermatrix verursacht auf Grund des größeren Atomradius ein Druckspannungsfeld. Durch Wechselwirkung mit dem Spannungsfeld der Versetzung ergibt sich eine behinderte Versetzungsbewegung (paraelastischer Effekt). Die Wechselwirkung setzt zumeist ein Normalspannungsfeld der Versetzung voraus, weshalb häufig nur Stufenversetzungen effektiv behindert werden. Die maximale paraelastische Wechselwirkungskraft F_{max}^p ergibt sich aus der durch den Silbereinbau bedingten Gitterkonstantenänderung η_p , wobei $G_{Cu} = 42,1 \text{ GPa}$ der Schubmodul und $b_{Cu} = 2,56 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ der *Burgers*-Vektor des Cu-Matrixmaterials ist [96, 112]. Bei einer Cu(Ag)-Schicht, in der 0,8 at% Ag gelöst sind, ergibt sich mit $\eta_p = 0,169$ gemäß Gleichung 7.6 eine maximale paraelastische Kraft von $4,7 \cdot 10^{-10} \text{ N}$.

$$F_{max}^p = G \cdot b^2 |\eta_p| \quad \text{mit} \quad \eta_p = \frac{d \ln(a_{Cu})}{d c_{Ag}} \quad (7.6)$$

Des Weiteren beeinflussen Legierungsatome die Energie einer Versetzung durch einen vom Matrixmaterial abweichenden Schubmodul (dielastische Wirkung). Die Berechnung der maximalen dielastischen Kraft F_{max}^d (Gleichung 7.7) ergibt sich analog Gleichung 7.6.

$$F_{max}^d = \frac{1}{20} \cdot G \cdot b^2 |\eta_d| \quad \text{mit} \quad \eta_d = \frac{d \ln(G_{Cu})}{dc_{Ag}}. \quad (7.7)$$

Wird η_d für $c_{Ag} = 0,8 \text{ at\% Ag}$ aus dem atomar gewichteten Verhältnis der Schubmoduln $G_{Ag} = 26,4 \text{ GPa}$ und G_{Cu} ermittelt [112], ergibt sich $\eta_d = 0,387$ und folglich F_{max}^d zu $5,3 \cdot 10^{-11} \text{ N}$. Die Abschätzungen machen deutlich, dass der paraelastische Effekt bei Cu(Ag)-Schichten dominieren sollte. Die Erhöhung der kritischen Spannung $\Delta\hat{\sigma}$ für plastisches Fließen ergibt sich aus der Summe der para- und dielastischen Kraft F_{max}^{p+d} gemäß Gleichung 7.8 [96] zu ca. 310 MPa.

$$\Delta\hat{\sigma} = G_{Cu} \cdot \left(\frac{F_{max}^{p+d}}{G_{Cu} \cdot b^2} \right)^{\frac{3}{2}} \sqrt{c_{Ag}} \quad (7.8)$$

In Abhängigkeit von der Temperatur verringert sich der Festigkeitsbeitrag der gelösten Legierungsatome gemäß Gleichung 7.9.

$$\Delta\hat{\sigma}(T) \approx \Delta\hat{\sigma}(0) \cdot \left[1 - \left(\frac{T}{0,25 \cdot T_m} \right)^{\frac{2}{3}} \right]^{\frac{2}{3}} \quad (7.9)$$

Auch Ausscheidungen tragen zu einer Festigkeitssteigerung bei. Die Ausscheidung einer silberreichen Phase wurde im Oberflächenbereich an Korngrenzen und Tripelpunkten sowie im Gefüge detektiert (Abb. 6.16 auf Seite 79). Oberflächenausscheidungen reichen maximal bis zu 170 nm in die Cu(Ag)-Schicht hinein. Aus diesem Grund und auch wegen der geringen lateralen Ausdehnung sollte deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften vernachlässigbar sein. Wesentlich größere Bedeutung könnten die Ausscheidungen innerhalb der Cu(Ag)-Matrix haben. Entscheidend für deren Wirkung ist die Art der Phasengrenze. Insbesondere inkohärente Phasengrenzen wirken als starke Hindernisse, so dass derartige Ausscheidungen nur mit dem *Orowan*-Mechanismus [96] umgangen werden können. Die genaue Konstitution der Phasengrenze zwischen der Cu(Ag)- und der Ag(Cu)-Phase ist nicht bekannt. Unter der Annahme einer kohärenten bis teilkohärenten Phasengrenze könnten sich die Versetzungen durch die Ausscheidungen hindurch bewegen. Die zu überwindenden Kräfte sind wiederum paraelastischer und dielastischer Natur, wobei die Wechselwirkung mit zunehmender Teilchengröße zunimmt [96]. Ausgehend von TEM-Analysen kann der mittlere Teilchenradius mit 17 nm angenommen werden. Somit ergibt sich eine maximale Kraft nach Gleichung 7.10 von $3,2 \cdot 10^{-8} \text{ N}$.

$$F_{max}^{p+d} = G \cdot b^2 \cdot \left[|\eta_d| + |\eta_p| \cdot \frac{\delta_T}{b} \right]. \quad (7.10)$$

Neben der para- und dielastischen Wechselwirkung können auch noch zusätzlich Anteile durch Scherung der Teilchen (Bildung neuer Phasengrenzen) und Einflüsse infolge der unterschiedlichen Stapelfehlerenergien ($\gamma_{Ag} \approx 20 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$, $\gamma_{Cu} \approx 40 \text{ mJ} \cdot \text{m}^{-2}$ [96]) diskutiert werden.

Eine genaue Abschätzung der hierdurch erreichbaren Festigkeitssteigerung ist auf Grund der zahlreichen Unsicherheiten und Annahmen nicht sinnvoll und in Anbetracht der nachfolgend dargestellten Ergebnisse auch nicht erforderlich.

Eine weitere Möglichkeit der Festigkeitssteigerung ist die Verringerung der Stapelfehlerenergie (*Suzuki-Effekt*) [96] und folglich die Erhöhung der Häufigkeit von Zwillingsgrenzen. Aus der Anreicherung von Legierungsatomen an Versetzungen und der damit verbundenen Verringerung der Stapelfehlerenergie resultiert darüber hinaus ein weiterer Beitrag zur Mischkristallhärtung. Der Grad der Verringerung von γ_{Cu} durch Zulegieren von Silber ist nicht bekannt. Allerdings zeigt eine Cu(10 at% Zn)-Legierung einen um 75 % verringerten Wert gegenüber reinem Kupfer [262]. Zwillingsgrenzen als kohärente Grenzflächen stellen Hindernisse für gleitende Versetzungen dar [130], wobei im Bereich der Grenzflächen zusätzliche Versetzungen gebildet werden müssen (Abb. 7.4).

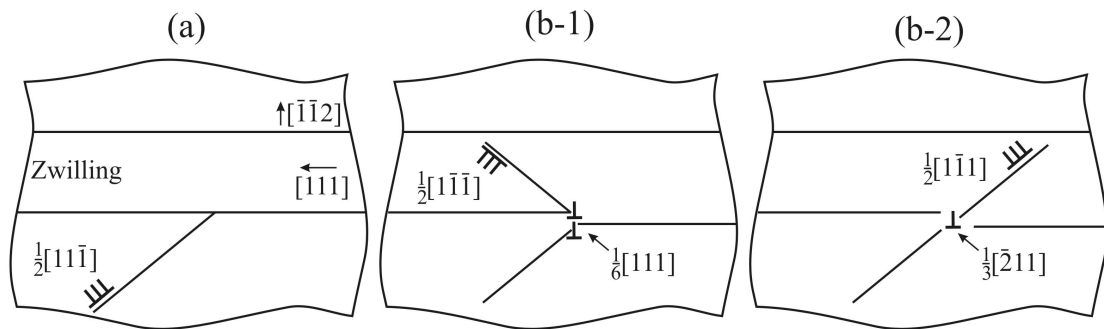


Abb. 7.4: Schematische Darstellung der Wechselwirkung einer Versetzung mit einer kohärenten Zwillingskorngrenze [130].

Der Grad der Wechselwirkung ist abhängig von der Häufigkeit und vom Abstand der kohärenten Zwillingsgrenzen. Für Kupferschichten wurde eine Verbesserung der mechanischen Eigenschaften mit steigender Häufigkeit von Zwillingsgrenzen nachgewiesen [338]. Neben der Verringerung der Versetzungsmobilität (höhere Härte) konnten auch die in Abb. 7.4 dargestellten Sprünge an der Grenze sowie die Versetzungsvervielfachung beobachtet werden. Auf Grund der Existenz von zahlreichen Zwillingsgrenzen im Cu(Ag)-Gefüge kann ein derartiger Härtemechanismus auch für diese Schichten diskutiert werden.

7.2 Einfluss des Substrates auf die Cu(Ag)-Schichtspannungsmessung

Eine exakte Bestimmung der thermischen Schichtspannungsentwicklung mit der Substratkrümmungsmethode (Abschnitt 4.4) erfordert nicht nur Kenntnisse über die elastischen Substrateigenschaften, sondern auch über die Architektur und die thermische Gefügestabilität des Schichtsystems. Eine dünne Schicht mit der Dicke h_f wirkt auf ein Linienelement dl der Substratoberfläche eine Kraft von $\sigma_f \cdot h_f$ aus [339], was in Abhängigkeit von der Substratdicke eine Spannung im Substrat verursacht. Eine Asymmetrie in der Spannungsverteilung ergibt sich aus der einseitigen Beschichtung des Substrates, wobei die spannungsfreie (neutrale) Faser bei einem Drittel der Substratdicke h_s liegt (Abb. 7.5). Der Unterschied der Spannung zwischen der Ober- und der Unterseite führt zur Krümmung des Schicht-Substratverbundes, wobei der Krümmungsradius r_1 ein Maß für die Schichtspannung darstellt (siehe *Stoney-Gleichung* 4.2 auf Seite 48).

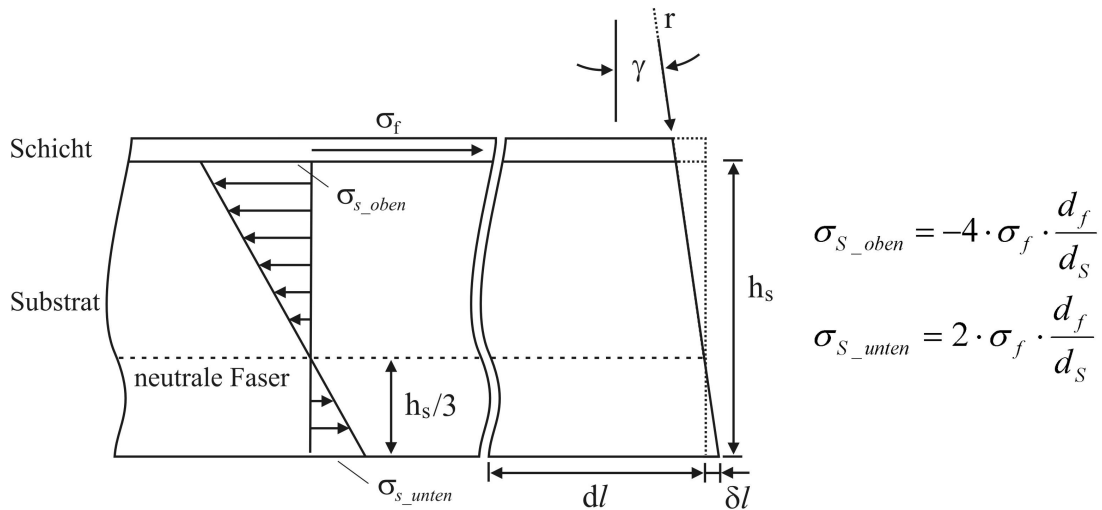


Abb. 7.5: Mechanische Spannung und Deformation in einem Schicht-Substratverbund unter dem Einfluss einer mechanischen Schichtspannung [339].

Für die Cu(Ag)-Beschichtung wurde ein Si-basiertes Substrat eingesetzt, welches bereits dünne Schichten enthält (Abschnitt 5.4): (i) thermisches SiO₂ ($h_f = 1000$ nm), (ii) Ta/TaN-Kupferdiffusionsbarriere ($h_f = 80$ nm) und (iii) Kupferkeimschicht ($h_f = 100$ nm). Jede Schicht besitzt einen individuellen Spannungszustand und erzeugt somit eine entsprechende Kraftwirkung. Die resultierende Kraft pro Linienelement bzw. die Gesamtkrümmung des Substrates ergibt sich somit aus der Überlagerung der einzelnen Schichtkomponenten (Gleichung 7.11), wobei σ_f die mittlere (gemessene) Schichtspannung ist.

$$\sum_{i=1}^j (h_f)_i \cdot \sigma_f = \sum_{i=1}^j [(h_f)_i \cdot \sigma_i] \quad (7.11)$$

Die SiO₂-Schicht wurde thermisch erzeugt und befindet sich folglich auf beiden Seiten des Si-Substrates. Jede Kraftwirkung, z.B. bei Änderung der Temperatur, wird somit auf beiden Seiten des Wafers mit umgekehrtem Vorzeichen generiert, so dass der resultierende Kraftvektor und damit die Krümmung bei jeder Temperatur bzw. zu jedem Zeitpunkt gleich Null ist. Das SiO₂ liefert, wie experimentell auch nachgewiesen, folglich keinen Beitrag zur Krümmung des Wafers. Die Kupferkeimschicht sowie das Ta/TaN-Barriersystem stellen eine einseitige Beschichtung dar und führen folglich zu einer Verkrümmung des Wafers. Im Zuge der Gefügeentwicklung der Cu(Ag)-Schicht innerhalb der ersten Aufheizphase wird die Cu-Keimschicht jedoch vollständig in das Cu(Ag)-Gefüge integriert, wodurch danach kein eigener Beitrag zur Krümmung existiert. Um aus der gemessenen Schichtspannung σ_f mit Gleichung 7.11 das Spannungsverhalten der Cu(Ag)-Schicht zu extrahieren, muss folglich nur das thermische Spannungsverhalten des Ta/TaN-Schichtstapels bekannt sein. Abbildung 7.6 stellt das thermische Spannungsverhalten, ausgehend vom Ausgangszustand, über drei thermische Zyklen sowie einen vierten Zyklus mit eingeschobenen isothermen Haltepunkten dar. Im Ausgangszustand ist die Ta/TaN-Schicht nahezu spannungsfrei (ca. 3 MPa), was sich aus der Überlagerung des Spannungszustandes der Ta- (130 MPa) und der TaN-Schicht (-73 MPa) ergibt. Die Kenntnis der absoluten Spannung des Barriersystems ist allerdings nicht erforderlich, da die relative Änderung für die Korrektur entscheidend ist.

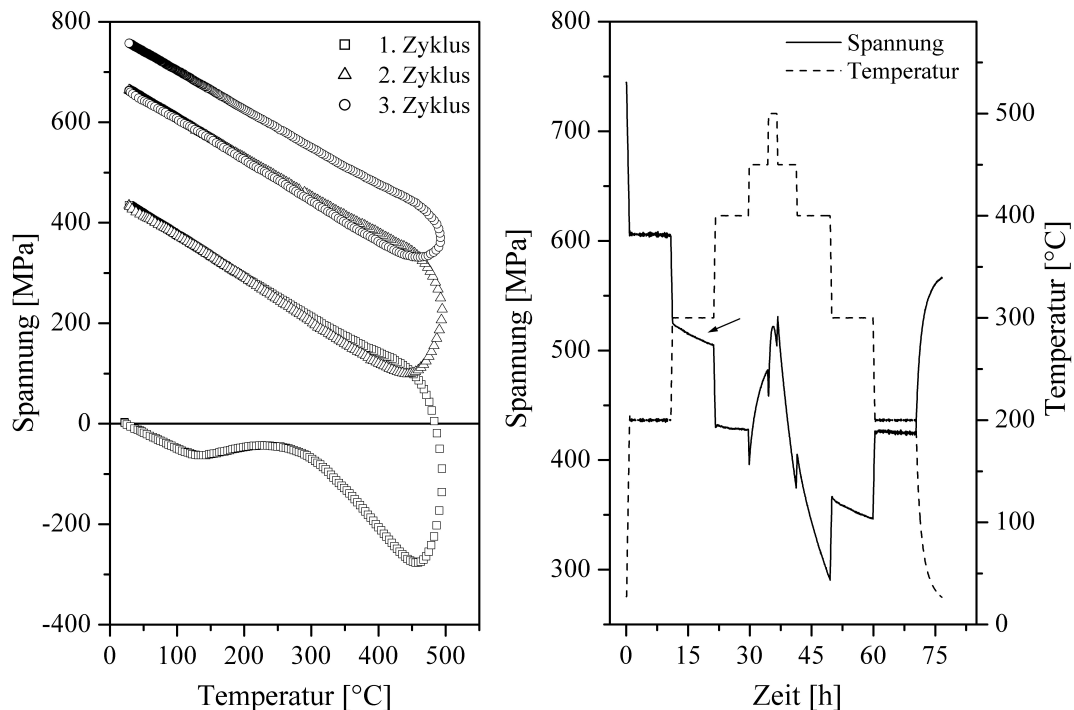


Abb. 7.6: Darstellung von drei Spannungs-Temperaturzyklen, ausgehend vom Ausgangszustand des Ta/TaN-Schichtsystems sowie eines vierten Zyklus (rechts) mit isothermen Haltepunkten zwischen 200 °C und 500 °C.

Die Bestimmung der Ausgangsspannung der Cu(Ag)-Schicht bzw. die vertikale Ausrichtung der Cu(Ag)-Hysteresekurve erfolgt vom Barriersystem unbeeinflusst, da hierfür einzig der Krümmungsunterschied zwischen unbeschichtetem und Cu(Ag)-beschichtetem Substrat erfasst wird. Die Spannungshysteresis des Barriersystems zeigt, dass die Schicht ab dem zweiten Zyklus bis 380 °C elastisch auf die eingebrachten Spannungen reagiert. Bei isothermen Relaxationsexperimenten zeigt sich hingegen ab 300 °C ein erstes plastisches Verhalten (siehe Pfeil in Abb. 7.6). Bei Temperaturen oberhalb 380 °C, insbesondere bei isothermer Temperung, lassen sich deutlich Abweichungen von der Linearität feststellen, die einer Gefügeentwicklung (z.B. einem Kornwachstum) zugeordnet werden können. Mit zunehmender Zyklenzahl verringert sich der Grad der Hysteresis signifikant, was auf die thermodynamische Stabilisierung des Gefüges zurückzuführen ist. Auf Grund des hohen Schmelzpunktes von Ta ($T_m = 3290$ K) ist die Kinetik der Gefügeentwicklung im Vergleich zu Cu ($T_m = 1356$ K) deutlich langsamer. Auch die Phasenumwandlung von der β - in die α -Ta-Phase sowie eine Diffusion von Stickstoff aus dem TaN in das Ta (Abschnitt 8.1.3) können in diesem Zusammenhang diskutiert werden [13, 340]. Die Abweichung von der Linearität beim Aufheizen der Probe im ersten Zyklus ab 130 °C sollte in Oxidationseffekten, hervorgerufen durch den Sauerstoff im Restgas des Vakuums, begründet liegen. Proben, die mehrere Wochen nach Herstellung bei Raumtemperatur an Luft ausgelagert wurden, zeigten kein solches Verhalten beim thermischen Zyklieren.

Auf Grund der geringen Dicke der Barrierschicht (80 nm), im Vergleich mit der Cu(Ag)-Schicht (zumeist 1 μm), fällt der Einfluss dieses Schichtstapels auf die Cu(Ag)-Spannungshysteresis gering aus (Abb. 7.7). Dennoch ist die Korrektur des Substrateinflusses mit Gleichung 7.11 auf der vorherigen Seite für die Interpretation und für eine akkurate Bestimmung des Spannungsrelaxationsverhaltens der Cu(Ag)-Schichten, speziell im höheren Temperaturbereich, unerlässlich.

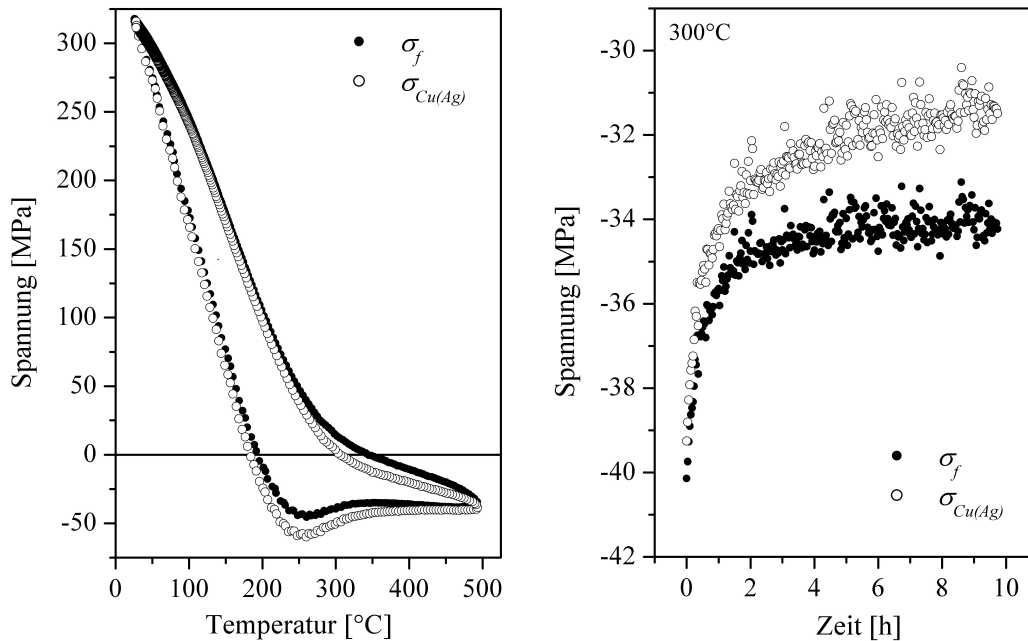


Abb. 7.7: Einfluss der Spannungshysteresis der Barrierschicht auf das Ergebnis der Schichtspannungsmessung an einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht.

Um die Genauigkeit des angewendeten Verfahrens zu überprüfen, wurde die thermische Spannungshysteresekurve einer 100 nm dicken Kupferschicht aus der Spannungs-Temperaturkurve einer Probe mit dem Aufbau Ta(30 nm)/TaN(50 nm)/Cu(100 nm) reproduziert. Es zeigt sich, dass dieses Korrekturverfahren unter Anwendung von Gleichung 7.11 auf Seite 103 bis zu einer Schichtdicke von 250 nm mit hinreichender Genauigkeit angewendet werden kann. Nachfolgend dargestellte Spannungen σ_f entsprechen der korrigierten Spannung $\sigma_{Cu(Ag)}$.

7.3 Spannungs-Temperaturzyklen

Direkt nach der Abscheidung stehen Cu(Ag)-Schichten unter mechanischen Zugspannungen, die intrinsischer Natur sind und auf das Schichtwachstum (z.B. Koaleszenzspannungen) zurückgeführt werden können. Für Schichten, die mit $5 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ abgeschieden wurden, liegen die Ausgangsspannungen zwischen 30 MPa und 60 MPa, während bei Abscheidungen mit $15 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ um den Faktor 2 bis 3 größere Werte erhalten werden. Eine Abhängigkeit vom Silbergehalt wurde nicht beobachtet. In Abb. 7.8 ist der erste Spannungs-Temperaturzyklus einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht dargestellt. Der thermische Zyklus beginnt bei einer Ausgangsspannung von 35 MPa. Durch den Aufbau von thermischen Druckspannungen beim Aufheizen wird die bestehende Zugspannung elastisch abgebaut, wobei der Anstieg der thermoelastischen Gerade (B_1) ca. $-1,6 \text{ MPa}\cdot\text{K}^{-1}$ beträgt. Nach Durchschreiten des Spannungsnullpunktes bei ca. 50°C bauen sich bei weiterer Erwärmung zunehmend thermische Druckspannungen auf. Ab ca. 90°C zeigt sich ein signifikantes Abweichen von der Linearität, was auf das Einsetzen von spannungsabbauenden Mechanismen hindeutet. Dennoch wird bis ca. 215°C ein kontinuierlicher Aufbau der Druckspannung bis zu -132 MPa beobachtet. Ab 215°C gleichen sich spannungsauf- und spannungsabbauende Mechanismen aus.

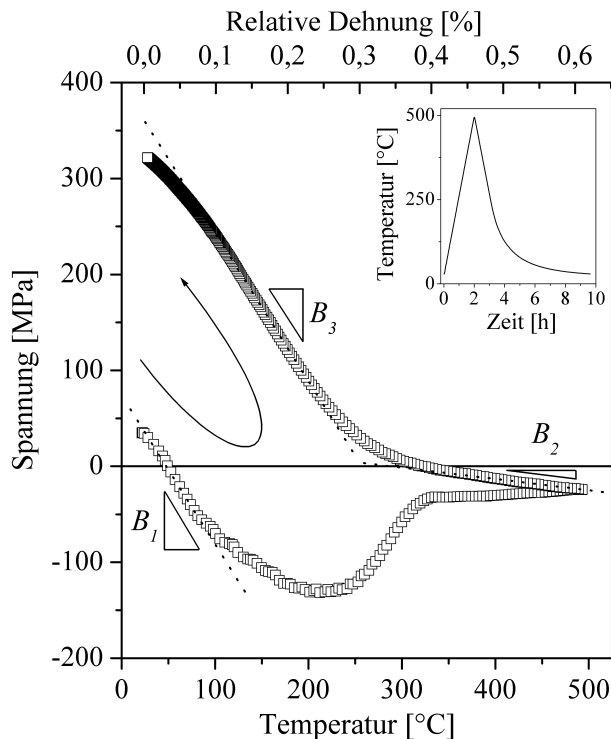


Abb. 7.8: Erster Spannungs-Temperatur Zyklus bis 500 °C einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht, die mit $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgeschieden wurde. Zusätzlich ist das zeitliche Temperaturregime dargestellt.

Bei Erhöhung der Temperatur wird die Druckspannung zunehmend verringert, da die thermisch aktivierte Spannungsrelaxation immer stärker dominiert. Gleichzeitig vollzieht sich im Wesentlichen zwischen 300 °C und 330 °C die thermische Gefügeentwicklung. Durch die Verringerung des freien Volumens (Materialverdichtung) schrumpft die Schicht relativ zum Substrat, wodurch eine Zugspannungskomponente entsteht. Eine Trennung von Spannungsrelaxation und Gefügeentwicklung ist schwierig, da die entsprechenden Rahmenbedingungen nicht bekannt sind. Durch Auflösung der Kupferkeimschicht verringert sich die Beschränkung der Schichtgeometrie durch Änderung der Haftungsverhältnisse zum Substrat. Des Weiteren kann eine Materialverdichtung „spannungsarm“ durch Austausch von Atomen und Leerstellen mit der Oberfläche erfolgen. Ab ca. 330 °C mündet die Spannung in ein Druckspannungsplateau ein, das bei 500 °C ca. -25 MPa beträgt. Der im Vergleich mit den nachfolgenden Zyklen geringe Abbau dieser Plateauspannung ist der Gefügeentwicklung zuzuschreiben. Obwohl die Druckspannung durch den Aufbau von thermischen Zugspannungen beim Abkühlen schnell abgebaut werden könnte, verbleibt die mittlere Schichtspannung bis ca. 330 °C im Druckspannungsbereich. Die Änderung der Spannung erfolgt beim Abkühlen bis ca. 390 °C linear mit einem Anstieg (B_2) von $-0,16 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$. Unterhalb dieser Temperatur nimmt die Wirkung der spannungsabbauenden Mechanismen zunehmend ab, wodurch der Aufbau von Zugspannungen beobachtet werden kann. Zwischen 200 °C und 100 °C ist die Spannungsrelaxation für die Spannungsentwicklung nicht mehr relevant, so dass ein weiterer elastischer Bereich mit einem Anstieg (B_3) von $-1,5 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ existiert. Im Vergleich mit dem elastischen Bereich im Heizregime besteht im Gegensatz zu den nachfolgenden Zyklen eine deutliche Abweichung in den zugehörigen Temperaturbereichen. Unterhalb von 110 °C existiert auf Grund des hohen Spannungsniveaus ein weiterer plastischer Bereich. Am Ende des ersten Zyklus steht die Cu(1,6 at% Ag)-Schicht unter Zugspannungen von ca. 320 MPa, was gleichzeitig der Ausgangspunkt des nächsten thermischen Zyklus ist. In Abb. 7.9 sind der erste, zweite und dritte thermische Zyklus im Vergleich dargestellt.

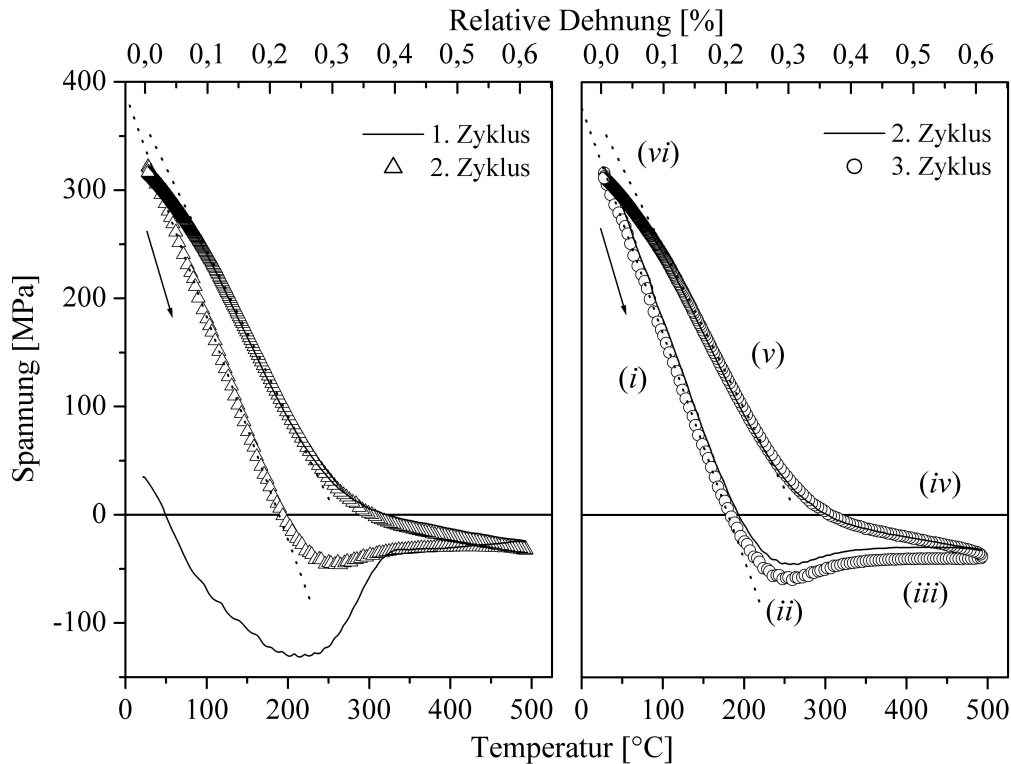


Abb. 7.9: Erster, zweiter und dritter thermischer Zyklus bis 500 °C einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht, die mit $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgeschieden wurde.

Auch im zweiten Zyklus wird beim Aufheizen eine lineare Spannungsänderung beobachtet, wobei der Anstieg im Vergleich mit dem ersten Zyklus mit $-2,1 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ betragsmäßig signifikant höher ausfällt. Mit dem Durchschreiten des Spannungsnullpunktes setzt die Spannungsrelaxation bei ca. 190 °C ein. Das Druckspannungsmaximum mit -45 MPa wird bei 245 °C geringfügig später erreicht. Ab ca. 335 °C und auch beim Abkühlen sind die Kurvenverläufe des ersten und zweiten Zyklus nahezu identisch. Der Plateauspannungsbereich mit $\sigma_p = -30 \text{ MPa}$ ist auf Grund der im ersten Zyklus stabilisierten Gefügestruktur deutlicher ausgeprägt. Der zweite Zyklus endet wiederum im Zugspannungsbereich bei ca. 316 MPa. Im dritten thermischen Zyklus wird eine Hysteresekurve erhalten, die nahezu exakt dem zweiten Zyklus entspricht. Einzig das Druckspannungsmaximum mit -58 MPa und die Plateauspannung mit -40 MPa fallen geringfügig größer aus. Die reproduzierbare Form der Hysteresekurve, nach der Stabilisierung des Schichtgefüges, kann in sechs charakteristische Bereiche unterteilt werden: (i) thermoelastischer Bereich beim Aufheizen, (ii) plastischer Bereich mit Druckspannungsmaximum, (iii) Plateaubereich, (iv) quasielastischer Bereich, (v) thermoelastischer Bereich beim Abkühlen und (vi) Bereich der Tieftemperaturplastizität. Die in diesem Abschnitt beschriebene Kurvenform einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht gilt beispielhaft für alle anderen Abscheidebedingungen und Silbergehalte. Unterschiede existieren in den absoluten Spannungswerten sowie im Grad der Hysterese.

7.4 Interpretation der Hysteresekurve/Rekonstruktion der Spannungskomponenten

7.4.1 Thermoelastische Bereiche

Vergleich der theoretischen und experimentellen Elastizität

Eine Betrachtung des thermoelastischen Anstiegs in den Zyklen zeigt, dass dieser im ersten Zyklus mit $-1,6 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ vom Betrag stets signifikant geringer ausfällt als in den nachfolgenden Zyklen mit $-2,1 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$. Dieser Sachverhalt wurde auch bei PVD-Kupferschichten beobachtet, welche die gleichen thermoelastischen Anstiege zeigten [98]. Wie in den Abschnitten 6.1.4 auf Seite 68 und 6.6 auf Seite 92 dargestellt, vollzieht sich innerhalb des ersten Aufheizens die Entwicklung des Cu(Ag)-Gefüges.

Kupfer zeigt eine deutliche Anisotropie in den elastischen Eigenschaften. Somit kann eine Änderung der mechanischen Eigenschaften prinzipiell auf eine Änderung der Textur zurückgeführt werden. Für Kupfer ergibt sich ein Anisotropiefaktor mit $\tilde{A} = \frac{2 \cdot C_{44}}{C_{11} - C_{12}}$ [130] von $\tilde{A} \approx 3,2$ (isotrop $\tilde{A} = 1$). Ausgehend von den Koeffizienten der Steifigkeitsmatrix für Kupfer mit $C_{11} = 169 \text{ GPa}^{-1}$, $C_{12} = 122 \text{ GPa}^{-1}$ und $C_{44} = 75,3 \text{ GPa}^{-1}$ [292] lassen sich die elastischen Konstanten (Tab. 7.1) in Abhängigkeit der kristallographischen Richtung berechnen [336].

Tab. 7.1: Übersicht über elastische Konstanten von Kupfer in Abhängigkeit der kristallographischen Richtung.

hkl	E_{hkl} [GPa]	M_{hkl} [GPa]	G_{hkl} [GPa]	ν_{hkl}
<100>	67	115	24	0.42
<110>	130	233	45	0.44
<111>	191	261	75	0.27

Gleichung 7.12 demonstriert die Berechnungsvorschrift für den biaxialen Elastizitätsmodul M_{hkl} [193].

$$M_{\text{hkl}} = C_{11} + C_{12} + \Upsilon - \frac{2 \cdot (C_{12} - \Upsilon)^2}{C_{11} + 2 \cdot \Upsilon} \quad \text{mit} \quad (7.12)$$

$$\Upsilon = (C_{12} + 2 \cdot C_{44} - C_{11}) \cdot \frac{h^2 \cdot k^2 + l^2 \cdot h^2 + k^2 \cdot l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}$$

Dem hohen Anisotropiefaktor entsprechend, ergeben sich stark richtungsabhängige elastische Eigenschaften. Ausgehend vom Antieg $B_1 = M_f \cdot \Delta\alpha = -1,6 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ kann der biaxiale Elastizitätsmodul für die Cu(1,6 at% Ag)-Schicht ermittelt werden.

Mit den thermischen Ausdehnungskoeffizienten (bei ca. 80 °C) von polykristallinem Kupfer $\alpha_{Cu} = 17,2 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ und einkristallinem $\langle 100 \rangle$ -Silizium $\alpha_{Si} = 2,93 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ergibt sich $\Delta\alpha = -14,3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [341] und folglich $M_f \approx 112 \text{ GPa}$. Ein Vergleich mit Tab. 7.1 zeigt, dass M_f am besten mit M_{100} übereinstimmen würde. Dies ist jedoch im Widerspruch zu den Untersuchungen der kristallographischen Vorzugsorientierung, die eine $\{111\}$ -Fasertextur zeigen (Abschnitt 6.3). Auch bei den PVD-Kupferschichten wurde eine scharfe $\{111\}$ -Fasertextur nachgewiesen, die sich bei Wärmebehandlung im Gegensatz zum thermoelastischen Anstieg nicht signifikant änderte [98]. Auch der bei nachfolgenden Zyklen erzielte Anstieg von ca. $2,1 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$, wie er auch in [98, 99] beobachtet wurde, ergibt lediglich $M_f \approx 147 \text{ GPa}$. Folglich hängen weder die Änderung des Anstiegs noch der geringe Wert von M_f von der Textur als vielmehr von anderen strukturellen Eigenschaften ab. Die in Tab. 7.1 berechneten elastischen Konstanten basieren auf den idealen Elastizitätskoeffizienten, wie sie sich für einen defektfreien, einkristallinen und unendlich ausgedehnten Kristall ergeben würden. Diese Bedingungen werden in dünnen Schichten kaum erreicht. Auf Grund der geringen Korngröße, der hohen Versetzungsdichte und zahlreicher Poren besitzen Cu- und Cu(Ag)-Schichten einen nicht zu unterschätzenden Anteil an freiem Volumen. Freies Volumen verändert die mechanischen Eigenschaften [342], da sich dieses mechanisch anders verhält als die Matrix. Die thermischen Ausdehnungskoeffizienten werden hingegen kaum beeinflusst [343]. Die Korrelation zwischen der Dichte der Schicht und den elastischen Eigenschaften kann in erster Näherung von porösen metallischen Sinterwerkstoffen [344] und metallischen Schäumen [343] übernommen werden. Die Änderung der elastischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom Dichteverhältnis zwischen Schicht- und ideal-dichtem Material, ζ , kann durch ein Potenzgesetz $M_f \approx M_{f0} \cdot \zeta^Z$ beschrieben werden [344], wobei der Exponent Z die Empfindlichkeit der elastischen Eigenschaften für die Struktur des freien Volumens darstellt. Aus Experimenten an gesintertem Kupfer ergibt sich $Z \approx 5,5$ [345]. Unter Annahme des ungünstigsten Falles einer scharfen $\{111\}$ -Fasertextur ($M_{f0} = 261 \text{ GPa}$) würde sich im Ausgangszustand in der Schicht ein freies Volumen von ca. 14% und nach dem ersten Zyklus von ca. 10% befinden. Die Änderung nach der Wärmebehandlung von ca. 4% kann dem Kornwachstum, der Verringerung der Versetzungsdichte sowie der Porenanzahl und -größe zugeschrieben werden. Obwohl eine Evaluierung der Porendichte noch vorzunehmen ist, erscheint generell das freie Volumen recht hoch. Allerdings muss berücksichtigt werden, dass Z nicht für die Struktur des freien Volumens in der Cu(Ag)-Schicht vorliegt. Des Weiteren sind die Einflüsse der geometrischen Beschränkung auf das elastische Verhalten (langreichweitige Wechselwirkung) nicht bekannt. Auch die Wahl der thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie eine Verringerung der angenommenen Texturschärfe ($M_f < 261 \text{ GPa}$) verringern den Anteil an freiem Volumen entsprechend.

Asymmetrie der thermoelastischen Bereiche

Der elastische Anstieg, welcher während des Abkühlens bei stabilem Schichtgefüge gemessen wurde, ist mit $-1,6 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ betragsmäßig geringer als der elastische Anstieg von $-2,1 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ während des Aufheizens. Als Ursache kann eine Überlagerung mit Spannungsrelaxationsmechanismen diskutiert werden, die prinzipiell in beiden Temperaturregimen auftreten können. Infolge der geringen Abkühlrate und des Auftretens eines Plastizitätsbereiches am Ende des vorhergehenden Zyklus darf angenommen werden, dass die bestehende Zugspannung über längere Zeiträume von der Schicht elastisch ertragen werden kann.

Somit sollten beim Aufheizen keine weiteren Spannungsrelaxationen, sondern nur ein elastischer Spannungsabbau auftreten. Der thermisch aktivierte Einsatz von spannungsabbauenden Mechanismen würde in Abhängigkeit von der Temperatur den Betrag des Anstiegs vergrößern, was allerdings nicht beobachtet wurde. Deshalb kann eine Relaxation nur für das Abkühlregime diskutiert werden. Als Ursache muss auch das freie Volumen grundsätzlich berücksichtigt werden, dessen Struktur unterschiedlich auf Druck- bzw. Zugbelastung reagieren könnte. Allerdings sollten, speziell unter Druck, zusätzliche Relaxationsmöglichkeiten durch Kompression des freien Volumens bestehen. Im Zusammenhang mit der Interpretation des Druckspannungsplateaus (Abschnitt 7.4.2) ist der Mechanismus des Versetzungsgleitens naheliegend. Auf Grund der hohen plastischen Deformation bei höheren Temperaturen tritt ein *Bauschinger*-Effekt [213, 346, 347] ein, wie er auch für dünne Kupferschichten beschrieben wurde [348]. Im Bereich des Druckspannungsplateaus erfolgt eine plastische Deformation durch Versetzungsbewegung im Korninneren. Bei Spannungsumkehr gleiten diese Versetzungen auf den zugehörigen Gleitebenen leicht zurück. Infolge der Auslöschung von Versetzungen an der Oberfläche existieren in Grenzflächennähe nur Anordnungen von Versetzungen mit entsprechend großen Abständen zueinander. Beim Entfernen einer Grenzflächenversetzung aus dieser Anordnung müssen nur sehr geringe kurzreichweitige Anziehungen überwunden werden. Des Weiteren ist der Widerstand des Zurückgleitens als sehr gering einzustufen, da keine neuen Versetzungslängen gebildet werden müssen [98]. Diese Art der Versetzungswechselwirkung besitzt einen athermischen Charakter [98] und kann die beobachtete Reduzierung des elastischen Anstiegs bewirken, der folglich nur als pseudothermoelastisch deklariert werden kann.

Eine weitere Asymmetrie zeigt die Fließspannung, welche die elastischen Bereiche begrenzt. Unter Druck fließen Cu(Ag)-Schichten bereits bei niedrigeren Temperaturen und geringeren Spannungen als unter Zug. Auch diese Asymmetrie liegt in einem *Bauschinger*-Effekt begründet, der prinzipiell ähnlich vonstatten geht. Bei der Abkühlung bauen sich hohe Zugspannungen auf. Diese werden z.T. im vorher diskutierten (pseudo)thermoelastischen Bereich, aber hauptsächlich im Bereich der Tieftemperaturplastizität ($\leq 150\text{ °C}$) abgebaut. Auf Grund der hohen Zugspannungen bewegen sich zahlreiche Versetzungen spannungsinduziert an die Grenzfläche, um die Zugspannung bis auf einen kritischen Wert abzubauen. Beim erneuten Aufheizen können diese Versetzungen aus den zuvor dargelegten Gründen leicht gleiten sobald die Spannung den Nullpunkt überschreitet. Zur Begründung der Asymmetrie müssen allerdings auch Verfestigungseffekte berücksichtigt werden, die aus der Wechselwirkung der Versetzungen untereinander resultieren. Auf Grund der unterschiedlichen Versetzungsanordnungen, die jeweils im Aufheiz- und Abkühlregime vorliegen, kommt es folglich zu unterschiedlichen Hemmungen der Versetzungsbewegung und damit zu einer Asymmetrie in der Fließspannung.

7.4.2 Druckspannungsmaximum und -plateau/quasielastischer Bereich

Nach Abweichung von der Linearität im Druckspannungsbereich bildet sich ein Druckspannungsmaximum aus, das sich aus dem Gleichgewicht zwischen thermischem Spannungsaufbau und Spannungsrelaxation ergibt. Die Ausprägung dieses Maximums hängt von der Wirksamkeit der Spannungsrelaxationsmechanismen ab. Folglich haben auch der Gefüge- und Oberflächenzustand (beeinflusst durch die Temperatmosphäre) sowie die Temperatur des Überganges in den Druckbereich (bei $\sigma_f = 0\text{ Pa}$) darauf Einfluss. Nach Überschreiten des Maximums vermindert sich die mittlere Schichtspannung, da der Spannungsabbau überwiegt.

Allerdings kann die Spannung nicht vollständig abgebaut werden, sondern verbleibt auf einem Plateau. Um eine exakte Beurteilung, speziell dieses Druckspannungsplateaus, vornehmen zu können, werden weitere Informationen über das Spannungsrelaxationsverhalten benötigt. Diese liefern isotherme Relaxationsexperimente, bei denen einzig spannungsabbauende Mechanismen aktiv sind. Um Einflüsse der Barrierschichtkorrektur auf das Spannungsrelaxationsverhalten der Schicht für diese grundlegenden Untersuchungen ausschließen zu können, wurde eine Cu(1,6 at% Ag)-Schicht mit $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ auf einer nur 20 nm dicken TaSiN-Schicht abgeschieden. Abbildung 7.10 zeigt den entsprechenden Temperaturbereich einer thermischen Spannungshystereise (4. Zyklus) mit eingeschobenen isothermen Haltepunkten (a) und (b) ohne isotherme Haltepunkte (3. Zyklus). Die Spannungsrelaxationskurven zeigen eindeutig, dass die Plateauspannung ungleich Null ist. (Abb. 7.10a). Innerhalb des Spannungsplateaus ergibt sich ein Spannungsabbau, der allerdings so langsam vonstatten geht, dass dieser bei einem thermischen Zyklus ohne Haltepunkte nicht in Erscheinung tritt. Beim erneuten Aufheizen überwiegt die thermische Spannungsentwicklung, so dass erneut Druckspannungen aufgebaut werden können, bis das Niveau des ursprünglichen Druckspannungsplateaus erreicht wird. Beim Kühlen der Schicht ergeben sich zumeist zwei Bereiche, die eine lineare Temperatur-Spannungs-Beziehung aufweisen (Abb. 7.10b).

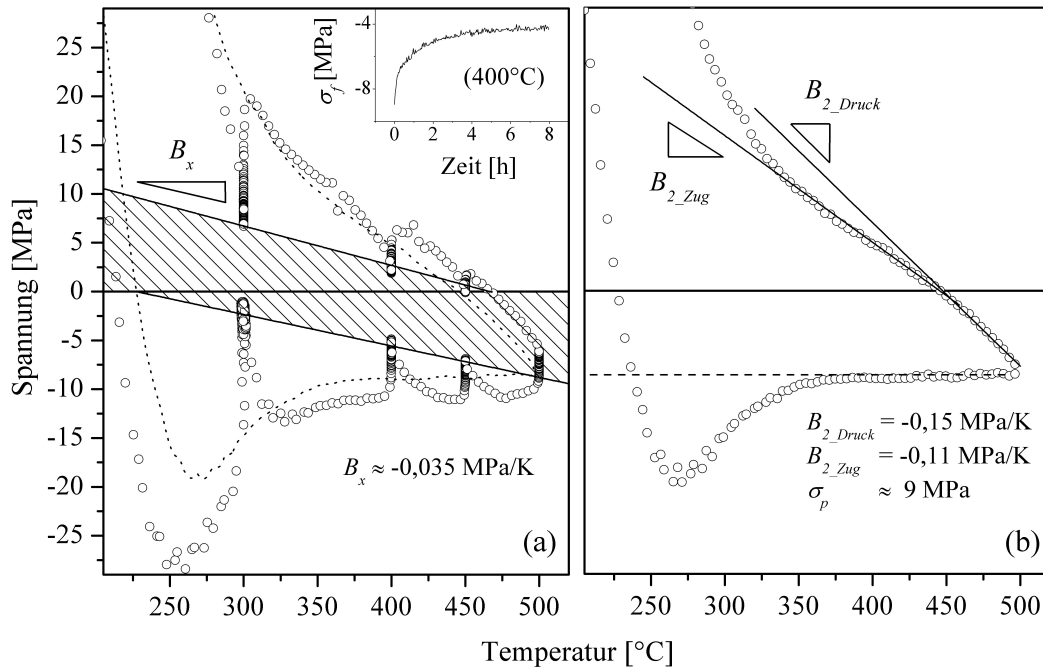


Abb. 7.10: Plateau- und quasielastischer Bereich einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht, die mit $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgeschieden wurde. Es ist jeweils eine Hysteresekurve mit isothermen Haltepunkten (a) sowie (b) ohne Haltepunkte dargestellt.

Die Summe beider Bereiche wird als quasielastischer Bereich bezeichnet, da die thermo-elastischen Anstiege deutlich geringer ausfallen als bei reinem thermoelastischen Verhalten. Die Ursache für den geringeren Anstieg ist darin begründet, dass diese Elastizität nur von einem geringen Anteil des Schichtvolumens hervorgerufen wird. Für den Druckbereich ($\sigma_f < 0 \text{ Pa}$) ergibt sich ein Anstieg von ca. $-0,15 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$ und für den Zugbereich ($\sigma_f > 0 \text{ Pa}$) von $-0,11 \text{ MPa} \cdot \text{K}^{-1}$. Auch diese Anstiege zeigen die bereits für die thermoelastischen Bereiche beobachtete Asymmetrie.

Eine genauere Betrachtung der isothermen Spannungsrelaxationskurven offenbart eine weitere Eigenart des Spannungsabbaus in Cu(Ag)-Schichten. An jedem isothermen Haltepunkt wurde die Temperatur so lange gehalten, bis keine signifikante Relaxation mehr beobachtet werden konnte. Die Haltezeiten lagen im Bereich zwischen 1 h und 10 h. Ein Beispiel für eine Relaxationskurve, die im Heizregime bei einer konstanten Temperatur von 400 °C gemessen wurde, zeigt der Diagrammausschnitt in Abb. 7.10a. Trotz langer Haltezeiten kann in den meisten Fällen kein vollständiger Abbau der Spannung erzielt werden. Des Weiteren sinkt das Relaxationsvermögen mit steigender Temperatur. Ausgenommen ist allerdings der Haltepunkt bei 500 °C, für den diese Relaxationsrestriktion nicht zutrifft. Die temperaturabhängige Beschränkung des Spannungsabbaus wird sowohl für das Heiz- als auch für das Abkühlregime beobachtet und kann in erster Näherung linear angepasst werden. Die Linearität deutet darauf hin, dass dies ein Anteil der thermischen Spannung ist, der nicht durch die Spannungsrelaxationsmechanismen abgebaut werden kann, die bei Temperaturen unterhalb von 450 °C wirksam sind. Würde es sich um einen unrelaxierbaren Anteil der thermischen Spannung handeln, dann müssten die Restriktionsgerade, die Spannungs-Temperaturkurve und die Spannungsnulllinie in einem Punkt zusammentreffen. Im Rahmen der Fehler wird dies hinreichend gut erfüllt.

Bei der nicht relaxierbaren Spannungskomponente handelt es sich aller Wahrscheinlichkeit nach um Spannungen innerhalb von Körnern im Grenzflächenbereich. Diese Spannungen können auf Grund der Substrathaftung nicht durch Korngrenzendiffusion abgebaut werden, wie in Abschnitt 7.1.1 diskutiert wurde. Ein Spannungsabbau über Versetzungsbewegung ist prinzipiell möglich, wobei die Versetzungen allerdings nicht in die Unterlage eindringen können. Durch die Haftung auf dem Substrat kann der Versetzungskern nicht ohne Weiteres in die Grenzfläche verlagert werden, da dies einen Haftungsverlust für die Schicht und folglich die Bildung einer neuen Grenzfläche bedeuten würde. Auch die Durchdringung dieser inkohärenten Grenzfläche ist entsprechend gehemmt. Vielmehr werden die Versetzungen durch Bildkräfte in einem gewissen Abstand von der Grenzfläche gehalten bzw. können nicht aus diesem Bereich emittiert werden [349]. Folglich können Versetzungen diese Spannung im Korninneren nicht vollständig abbauen, was mit Volumendiffusion möglich wird.

Da die Spannungsrelaxation, abgesehen von speziellen Phänomenen wie der inversen Relaxation [350], stets dem spannungsärmsten Zustand entgegenstrebt, können diese Kurven verwendet werden, um die Lage des Spannungsnullpunktes der Messkurve zu präzisieren.

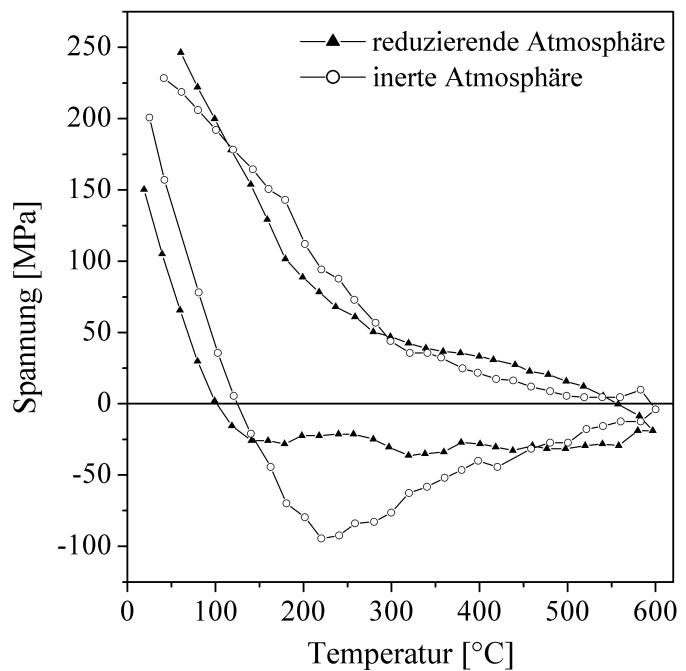
7.4.3 Diskussion der Spannungsrelaxationsmechanismen

Die im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Relaxationseffekte zeigen, dass prinzipiell zwei Relaxationsregime unterschieden werden müssen: (i) ein schnelles Regime, das σ_f maximal bis auf die Plateauspannung abbauen kann und (ii) ein langsames Regime, welches σ_f nur bis auf die Restriktionsgerade relaxieren kann. Einzig für Temperaturen ≥ 500 °C scheint diese Beschränkung überwunden werden zu können. Ab dieser Temperatur setzt die Volumendiffusion ein, die folglich dieser Beschränkung nicht unterliegt. Die Volumendiffusion ist eine Relaxationsart, die einen nahezu vollständigen Abbau der Schichtspannung bewirken kann. Unterhalb von 500 °C ist der Einfluss dieses Spannungsrelaxationsmechanismus vernachlässigbar. Prinzipiell können folglich nur zwei weitere Mechanismen diskutiert werden: (i) Korngrenzenrelaxation und (ii) Versetzungsbewegungen.

Relaxation durch Diffusionsprozesse

Unter der Annahme, dass Korngrenzenrelaxation der einzig wirksame Mechanismus ist soll versucht werden, die Hysteresekurve für Cu(Ag)-Schichten mit stabilem Gefüge zu beschreiben. Auf Grund der freien Oberfläche ist ein schneller Austausch von Leerstellen und Atomen mit den Korngrenzen und folglich ein Spannungsabbau möglich. Infolge dieser Kopplung mit der Oberfläche kann der Einfluss der Korngrenzendiffusion durch Änderung der Oberflächenkonstitution evaluiert werden. Keller [99] beobachtete bei unpassivierten Kupferschichten das Ausbleiben eines deutlichen Druckspannungsplateaus bei Durchführung der Experimente in reduzierender Atmosphäre (Abb. 7.11). Nach Durchschreiten der Spannungsnulllinie knickt die Kurve rasch ab und geht nahezu direkt in das Druckspannungsplateau über.

Abb. 7.11: Zweiter Zyklus einer 1 μm dicken PVD-Kupferschicht unter verschiedenen Atmosphären. Die Daten sind Referenz [113] entnommen.



Durch Änderung des Oxidationszustandes der Oberfläche ändert sich gleichzeitig deren Diffusivität, wie Experimente zur Oberflächendiffusion von Kupfer unter verschiedenen Atmosphären belegen [270–272]. Die geringste Diffusivität wird erreicht, wenn die freie Oberfläche eine Oxidation aufweist, wie dies unter sauerstoffhaltiger Atmosphäre oder im Vakuum erzielt wird. Dementsprechend ist der Mechanismus der Korngrenzendiffusion stärker gehemmt, wodurch der Gleichgewichtszustand zwischen Spannungsauf- und Spannungsabbau zu höheren Temperaturen und Spannungen verschoben wird. Änderungen der Korngrenzen- und Oberflächendiffusivität beeinflussen somit direkt die Ausbildung des Druckspannungsmaximums. Folglich ist Korngrenzendiffusion der dominierende Mechanismus zum Spannungsabbau, vorerst im Bereich des Druckspannungsmaximums. Wie in Abschnitt 7.1.1 auf Seite 97 aufgeführt, kann auf Grund der Substrathaftung nicht die gesamte Spannung durch Korngrenzendiffusion abgebaut werden. Die mittlere Schichtspannung ergibt sich gemäß Gleichung 7.1 auf Seite 98. Unter der Annahme, dass keine Volumenrelaxationsprozesse aktiv sind, steigt die mittlere Schichtspannung entsprechend der thermischen Spannungsentwicklung an. Der Anstieg ergibt sich in Abhängigkeit vom Korrelationsfaktor Λ . Eine beispielhafte schematische Darstellung dieses Sachverhaltes gibt Abb. 7.12. Die Kurven wurden mit Gleichung 3.12b auf Seite 18 und den Daten aus [112] berechnet (siehe Anhang).

Die Differentialgleichung wurde numerisch mit einem *Runge-Kutta*-Algorithmus 4. und 5. Ordnung gelöst. Unterschiede in den Simulationsergebnissen bei Verwendung einer konstanten bzw. einer experimentellen Heizrate (Polynomanpassung) ergeben sich nicht. Ein derartiges Ansteigen der Spannung kann einzig beim Abkühlen, aber nicht im Heizregime beobachtet werden, wo das Druckspannungsplateau auftritt. Ein Spannungsplateau kann folglich nur als Überlagerung der Korngrenzenrelaxation mit der thermischen Spannungsentwicklung (skaliert mit Λ) existieren, was auf Grund der thermischen Aktivierbarkeit der Korngrenzendiffusion nicht wahrscheinlich ist.

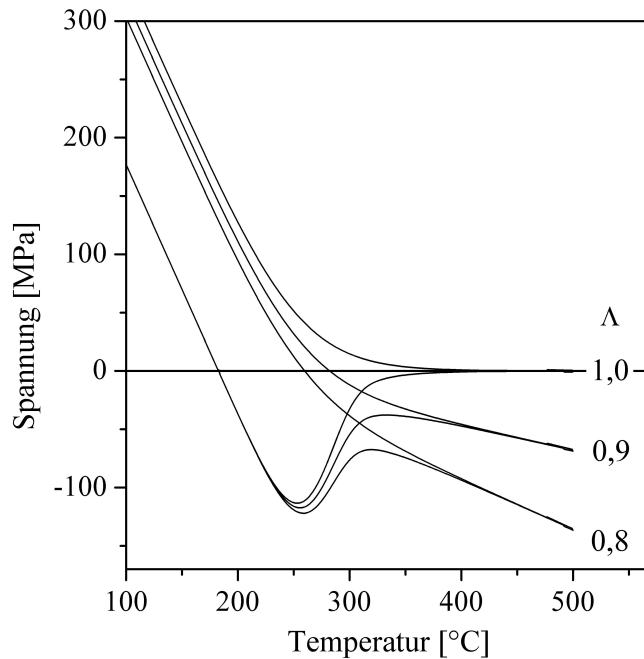


Abb. 7.12: Simulation des Einflusses der Beschränkung der Korngrenzendiffusion auf die mittlere Schichtspannung σ_f unter der Annahme, dass keine Volumenrelaxationsprozesse auftreten.

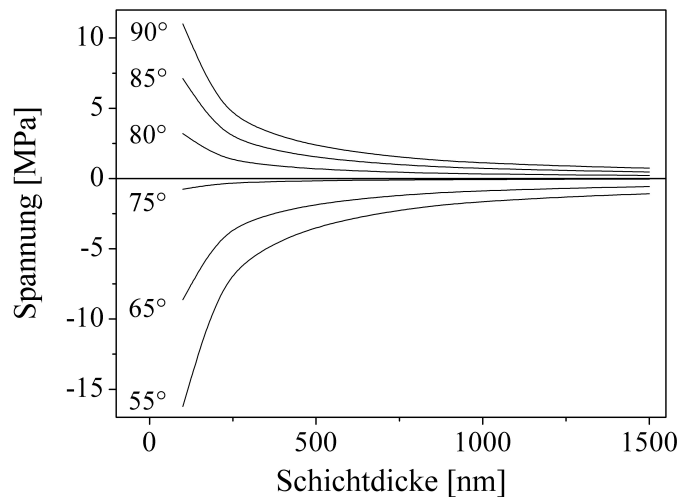
Die Triebkraft für den Austausch von Atomen und Leerstellen zwischen Oberfläche und Korngrenzen sind die entsprechenden chemischen Potentiale. Im thermodynamischen Gleichgewicht ergibt sich ein einheitliches chemisches Potential, wobei jedes Korn seine Gleichgewichtskrümmung $\kappa_0 = -\frac{2 \cdot \cos \Psi}{d}$ aufweist. Der Winkel Ψ ist der Randwinkel, der sich zwischen der Korngrenze und der Tangente am Radius der Oberfläche im Scheitelpunkt ergibt. Aus der Gleichgewichtskrümmung der Kornoberfläche resultiert die korrespondierende Gleichgewichtsspannung der Korngrenze σ_G . Diese ergibt sich gemäß Gleichung 7.13 [125, 351].

$$\sigma_G = \frac{\gamma_s}{h_f} \cdot (\kappa_0 \cdot h_f + \sin \Psi) \quad (7.13)$$

Aus FIB- und TEM-Schichtquerschnitten kann Ψ bis auf wenige Ausnahmen zu ca. 65° bis 90° bestimmt werden. Unter der Bedingung $d = \frac{h_f}{2}$ ergeben sich die schichtdicken- und randwinkelabhängigen Gleichgewichtsspannungen entsprechend Abb. 7.13. Druckspannungsplateaus bis -40 MPa lassen sich mit σ_G bei Schichtdicken von 1000 nm nur schwer beschreiben und können vernachlässigt werden. Ist das Druckspannungsplateau dennoch ein Anteil der Korngrenzenspannung, dann müsste sich bei Abkühlung eine Spannungsänderung ergeben, die mindestens dem thermoelastischen Anstieg entspricht. Die Änderungen von σ_0 und σ_{KG} sind in diesem Fall identisch. Folglich wäre auch die Änderung von σ_f gleich der Änderung der thermischen Spannung.

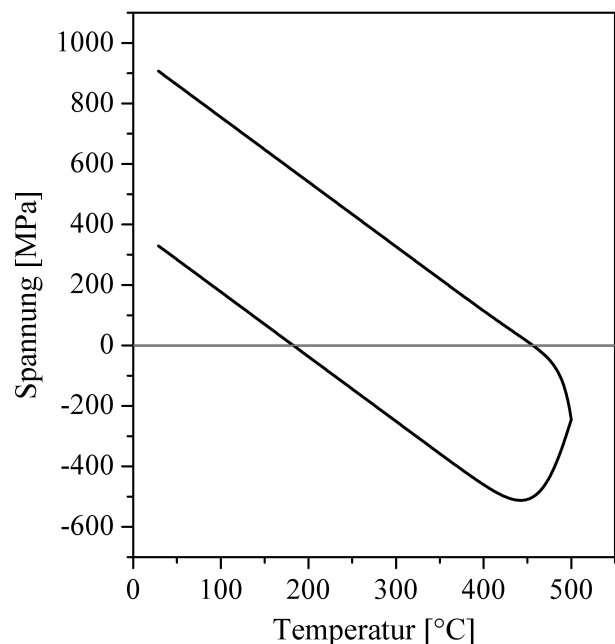
Aus diesen Überlegungen heraus ist das Druckspannungsplateau nicht der Korngrenzenspannung zuzuschreiben. Das lineare Verhalten beim Abkühlen ist hingegen in Übereinstimmung mit dem Effekt der beschränkten Korngrenzendiffusion bei spannungsfreien Korngrenzen, wobei der thermoelastische Anstieg mit der Größe von Λ skaliert dargestellt wird (vgl. Abb. 7.12). Der Bereich der Tieftemperaturplastizität ist mit Korngrenzendiffusion nicht zu beschreiben, da dieser Mechanismus im entsprechenden Temperaturbereich nicht effektiv zum Tragen kommt. Des Weiteren ist neben der thermischen Aktivierbarkeit keine Spannungsaktivierung bekannt.

Abb. 7.13: Gleichgewichtsspannung der Korngrenzen in Abhängigkeit des Randwinkels und der Schichtdicke.



Die Einbeziehung der Volumendiffusion zusätzlich zur Korngrenzendiffusion ermöglicht keine weitere Verbesserung der Interpretation der Spannungshysteresis. Abbildung 7.14 stellt eine Simulationsrechnung für den reinen Spannungsabbau über Volumendiffusion, basierend auf Gleichung 3.14b auf Seite 19, dar.

Abb. 7.14: Simulation des Abbaus thermischer Spannungen über Volumendiffusion.



Relaxation durch Versetzungsbewegung

Der Versuch zur Beschreibung der thermischen Spannungshysterese über Versetzungsbewegung soll anhand des Versetzungsgleitens und des Potenzgesetzkriechens erfolgen. Wird reines Versetzungsgleiten angenommen, können prinzipiell sowohl ein Druckspannungsmaximum als auch eine Plateauspannung beobachtet werden. Das Auftreten ist jeweils von der thermischen Aktivierungsenergie für den Versetzungsgleitprozess abhängig und kann somit nicht gleichzeitig erhalten werden (Abb. 7.15).

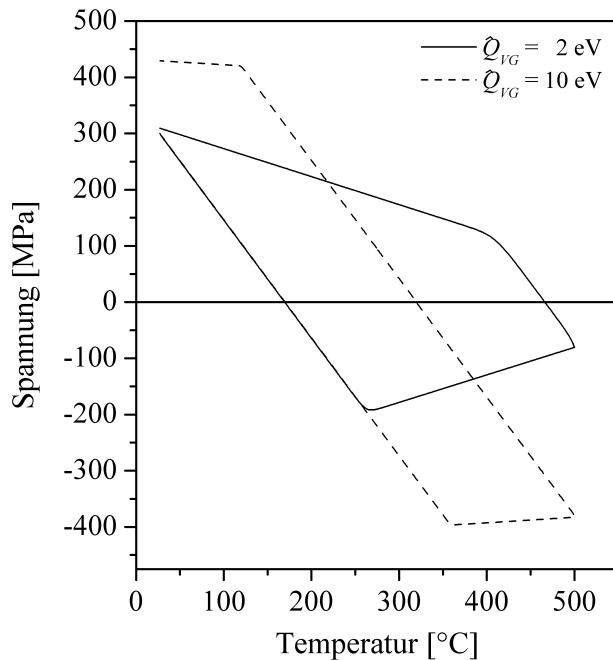
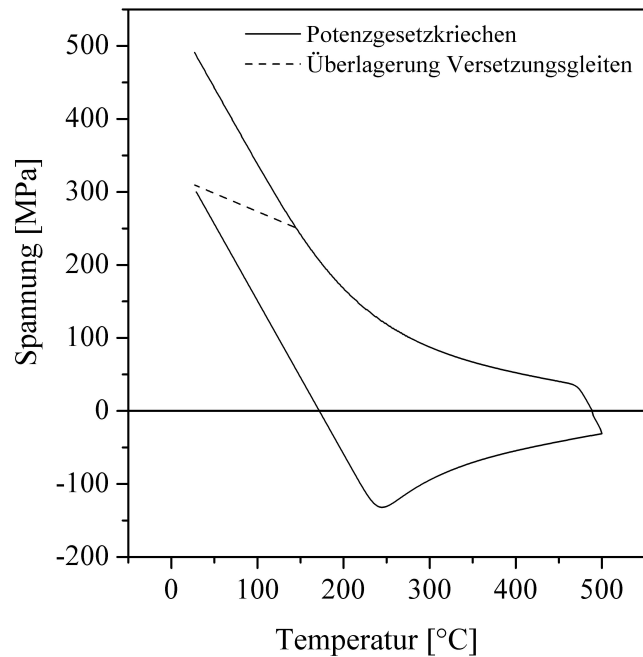


Abb. 7.15: Berechnung einer thermischen Spannungshysterese bei reinem Versetzungsgleiten in Abhängigkeit von der thermischen Aktivierungsenergie (Annahme einer kritischen Scherspannung von 300 MPa).

Je größer die Aktivierungsenergie ist, desto stärker überwiegt die Spannungsaktivierung (Spannungsplateau beobachtbar). Bei kleineren Aktivierungsenergien tritt hingegen ein Druckspannungsmaximum auf. Eine Änderung der Schichtspannung beim Abkühlen, mit einem Anstieg $\frac{d\sigma}{dT}$ der deutlich geringer als die thermische Spannungsentwicklung ist, kann nicht mit diesem Mechanismus beschrieben werden. Die Entwicklung der Schichtspannung im Druckbereich erfolgt bei Abkühlung mindestens mit einer Rate, die dem thermoelastischen Anstieg entspricht. Der Bereich der Tieftemperaturplastizität kann hingegen mit Versetzungsgleiten modelliert werden. Durch die mit sinkender Temperatur zunehmende Zugspannung erfolgt eine Aktivierung dieses Mechanismus, wodurch die maximal mögliche Zugspannung begrenzt wird. Ein weiterer Spannungsabbau ist in kompakten Materialien mit zunehmender Temperatur durch das Klettern von Versetzungen möglich. Eine numerische Simulation² unter Einbeziehung von Diffusion im Versetzungskern und im Volumen ist in Abb. 7.16 dargestellt. Die Berechnung zeigt, dass gleichzeitig ein Druckspannungsmaximum sowie ein Spannungsplateau auftreten können. Eine Spannungsänderung beim Abkühlen im Druckbereich, die deutlich geringer als der thermoelastische Anstieg ist, kann allerdings auch hier nicht existieren. Der Bereich der Tieftemperaturplastizität wird durch Überlagerung mit dem Versetzungsgleiten erhalten.

² siehe Anhang

Abb. 7.16: Berechnung der Spannungsrelaxation durch Potenzgesetzkriechen in Verbindung mit Versetzungsgleiten. Die Materialdaten wurden Referenz [112] entnommen.



Die Anwendung des Potenzgesetzkriechens bei dünnen Schichten ist, wie in Abschnitt 3.3.3 diskutiert, als kritisch einzustufen.

Relaxation durch Verknüpfung von Diffusionsprozessen und Versetzungsbewegungen

In den vorangegangenen Abschnitten wurde gezeigt, dass eine vollständige und widerspruchsfreie Beschreibung der thermischen Spannungshysteresekurven von Cu(Ag)-Schichten mit einem einzelnen Mechanismus nicht möglich ist. Folglich muss die Korngrenzendiffusion mit der Versetzungsbewegung kombiniert werden. Eine Beschreibung des quasielastischen Bereiches ist einzig über die Annahme möglich, dass zu diesem Zeitpunkt die Korngrenzen nahezu spannungsfrei sind. Dies setzt eine entsprechend wirksame Korngrenzendiffusion voraus, die auch für das Druckspannungsmaximum verantwortlich ist. Die Plateauspannung muss der Versetzungsbewegung zugeschrieben werden. Auf Grund der kleinen Korngröße, im Verhältnis zur Schichtdicke (großes Λ), setzt die Druckspannung im Plateaubereich, unter der Voraussetzung von spannungsfreien Korngrenzen, eine entsprechend hohe und konstante Spannung σ_0 voraus. Das Potenzgesetzkriechen ermöglicht einerseits kein ausgeprägtes Plateau und andererseits auch keine hohen Druckspannungen in diesem Bereich. Folglich ist das Versetzungsgleiten vorzuziehen, das beide Bedingungen hinreichend erfüllen kann. Zusätzlich ermöglicht es die Beschreibung der Tieftemperaturplastizität. Bedingung sowohl für ein ausgeprägtes Plateau als auch für einen Tieftemperaturplastizitätsbereich ist eine hohe thermische Aktivierungsenergie (vgl. Abb. 7.15). Die thermische Spannungshysterese von Cu(Ag)-Schichten kann folglich mit einer dominanten Korngrenzendiffusion und einem spannungsinduzierten Versetzungsgleiten beschrieben werden (Abb. 7.17). Für Temperaturen $> 300^\circ\text{C}$ ergibt sich eine exzellente Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment. Durch Variation der Parameter der Korngrenzendiffusion kann prinzipiell auch eine deutlich bessere Anpassung des unteren Temperaturbereiches erzielt werden. Die Tieftemperaturplastizität verändert auch die auf die Korngrenzen wirkende Normalspannung.

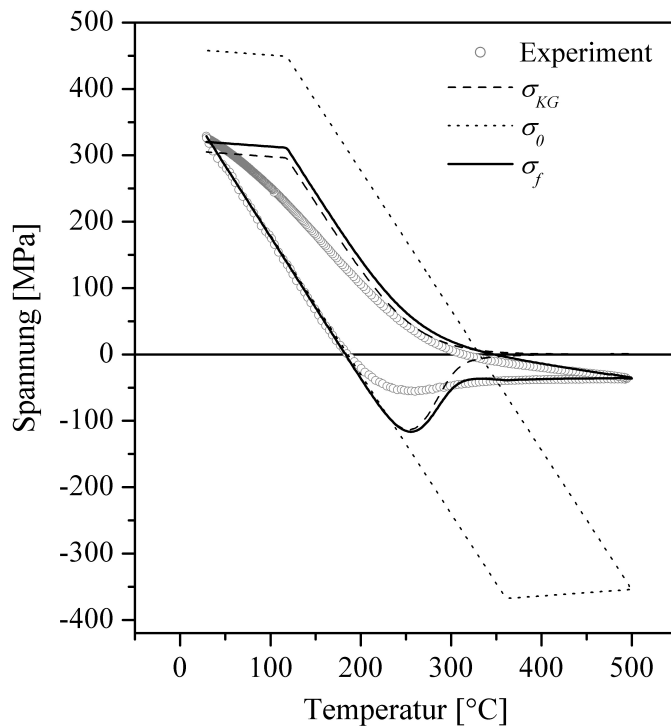


Abb. 7.17: Darstellung der simulierten Hysteresekurven für Korngrenzendiffusion und Versetzungsgleiten und der daraus berechneten Schichtspannung σ_f in Überlagerung mit einer experimentellen Cu(0,5 at% Ag)-Messkurve (3. Zyklus).

Liegen die experimentellen Daten der mittleren Schichtspannung vor, dann kann unter der Kenntnis des zugehörigen Korrelationsfaktors Λ eine Abschätzung der individuellen Spannungskomponenten vorgenommen werden. Die Bestimmung von Λ erfolgt mit Hilfe des Anstiegs im quasielastischen Bereich. Während die Korngrenzen in diesem Hystereseseabschnitt spannungsfrei sind, ändert sich σ_0 entsprechend der thermoelastischen Anstiege. Unter Beachtung von Gleichung 7.1 auf Seite 98 kann der Korrelationsfaktor Λ abgeschätzt werden. In Tab. 7.2 werden die ermittelten Korrelationsfaktoren für die Schichtbeispiele in Abb. 7.9 auf Seite 107 und Abb. 7.10 auf Seite 111 verglichen.

Tab. 7.2: Vergleich der Korrelationsfaktoren Λ mit den im Abschnitt 7.1.1 diskutierten Modellen für zwei Cu(1,6 at% Ag)-Schichten, die mit $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bzw. $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgeschieden wurden.

$j [\text{mA} \cdot \text{cm}^{-2}]$	$\frac{d}{h_f}$	Korrelationsfaktor Λ				
		experimentell	Aleck [334]	FEM	Weiss [132]	Gao/Weiss [132]
5	0,55	0,93	0,89	0,90	1	0,99
15	0,5	0,94	0,9	0,91	1	0,99

Die experimentell bestimmten Werte von Λ liegen zwischen dem im Rahmen dieser Arbeit entwickelten FEM-Modell und dem von Gao und Weiss aufgestellten Modell [132]. Bezüglich der Abweichung der Spannungsskalierung liefert die FEM-Berechnung, gefolgt von Alecks Überlegungen [334], die besten Resultate. Entsprechend dieser Modelle müssten die Schichten gemäß Λ ein $\frac{d}{h_f}$ -Verhältnis von ca. 0,3 aufweisen. Differenzen zum Experiment sind in verschiedenen Sachverhalten begründet.

Neben der generellen Messunsicherheit führt hauptsächlich das teilkolumnare Gefüge zu weiteren Relaxationsanteilen und folglich zu einer Unterschätzung von Λ .

Die Zerlegung des Spannungs-Temperaturzyklus in die einzelnen Komponenten ermöglicht Einblicke in die Wirksamkeit der jeweiligen Mechanismen. Durch Konstruktion der Spannung σ_0 kann die Korngrenzspannung σ_{KG} ermittelt werden. Die Konstruktion folgt bestimmten Kriterien. So sind die thermoelastischen Anstiege, die Nulldurchgänge und die Plateau- bzw. quasielastischen Temperaturbereiche bekannt. Die erhaltenen Spannungshysteresekurven der einzelnen Komponenten müssen in sich und auch untereinander widerspruchsfrei sein. Unterschiede zwischen σ_0 und der thermischen Spannungsentwicklung deuten auf das Wirken von Spannungsrelaxationsmechanismen im Korninneren hin.

7.5 Einfluss der Schichtdicke auf das thermomechanische Verhalten

Es ist bekannt, dass das mechanische Verhalten dünner Schichten von der Schichtdicke abhängt (Abschnitt 3.3.2). Hinsichtlich des potentiellen Einsatzgebietes der Cu(Ag)-Legierungen ist speziell die Änderung der mechanischen Eigenschaften bei Reduzierung der Schichtdicke von Interesse. In dieser Arbeit wurde für die Untersuchungen die Dicke von 250 nm bis 1000 nm, bei einer mit $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgeschiedenen Cu(1,6 at% Ag)-Probe, variiert (Abb 7.18). Um Änderungen der Spannung σ_f in Bezug auf die Spannungskomponenten σ_0 und σ_{KG} diskutieren zu können, erfolgte die Zerlegung in die Einzelkomponenten. Zu diesem Zweck wurde der Korrelationsfaktor Λ für jede Kurve ermittelt. Eine Erhöhung der Dicke führt zu einer Vergrößerung von Λ und folglich zu einer Verringerung des Verhältnisses $\frac{d}{h_f}$. Unter der Annahme, dass sich die Kornmorphologie nicht wesentlich ändert, kann aus der Änderung von Λ die schichtdickenabhängige Änderung der Korngröße abgeleitet werden. Auf Grundlage des FEM-Modells ergibt sich ein nichtlinearer Zusammenhang, der mit einer Exponentialfunktion beschrieben werden kann:

$$d = f(h_f) = 443 \text{ nm} - 403 \text{ nm} \cdot \exp\left\{-\frac{h_f}{512 \text{ nm}}\right\}.$$

Die Verringerung des Grades der Hysterese ist auf das Wirken der Korngrenzendiffusion zurückzuführen. Diese bestimmt die Form der Hysteresekurve wesentlich. Die Geschwindigkeit bzw. die Zeitkonstante des Spannungsabbaus über Korngrenzendiffusion ist gemäß Gleichung 3.13 auf Seite 19 sowohl mit der Schichtdicke als auch mit der Korngröße verknüpft. Eine Verringerung von Schichtdicke und Korngröße beschleunigt den Spannungsabbau. Dadurch reduziert sich der Umfang der Hysterese mit sinkender Dicke. Für die 250 nm dicke Schicht können außer der Asymmetrie im thermoelastischen Verhalten (Abschnitt 7.4.1) keine Relaxationsprozesse im Volumen detektiert werden. Die kritische Spannung zur Aktivierung der spannungsinduzierten Versetzungsbewegung wird für diese Schicht nicht überschritten. Für alle anderen Schichtdicken wird diese kritische Spannung erreicht, wobei mit zunehmender Dicke das Spannungsniveau abnimmt. Die Höhe des Niveaus kennzeichnet die Festigkeit der Schicht bei tiefen Temperaturen. Eine Gegenüberstellung der athermischen Fließspannung und der Schichtdicke ist in Abb. 7.19 auf Seite 121 dargestellt. Die Fließspannung wurde sowohl traditionell aus der σ_f Kurve als auch aus dem skizzierten Verlauf von σ_0 extrahiert. In beiden Fällen ergibt sich die bereits in Abschnitt 3.3.2 beschreibende inverse Abhängigkeit. Eine Betrachtung der Abweichungen von der Linearität zeigt allerdings, dass die aus σ_0 erhaltenen Werte den linearen Verlauf deutlich besser darstellen. Dies ist auch verständlich, da die in Abschnitt 3.3.2 betrachteten Modelle zur Schichtdickenabhängigkeit der Festigkeit auf Versetzungsbewegungen zurückgeführt werden.

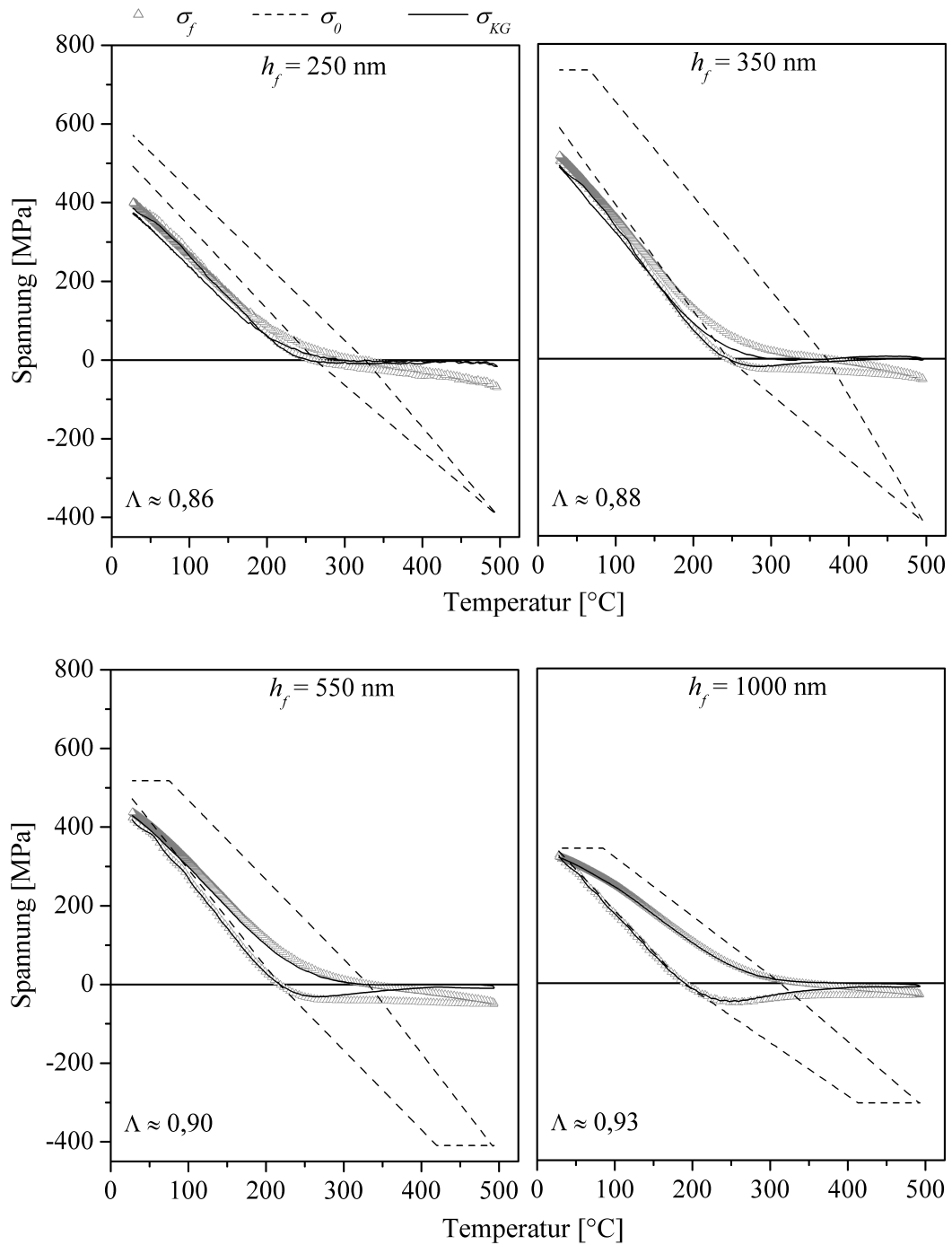
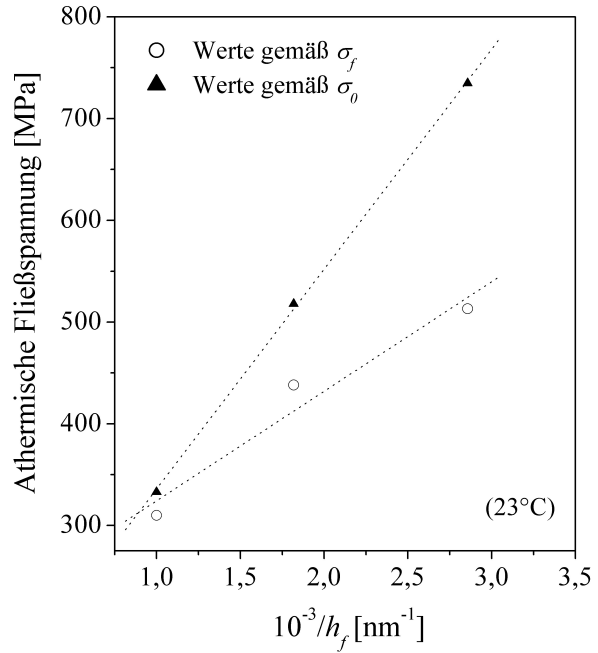


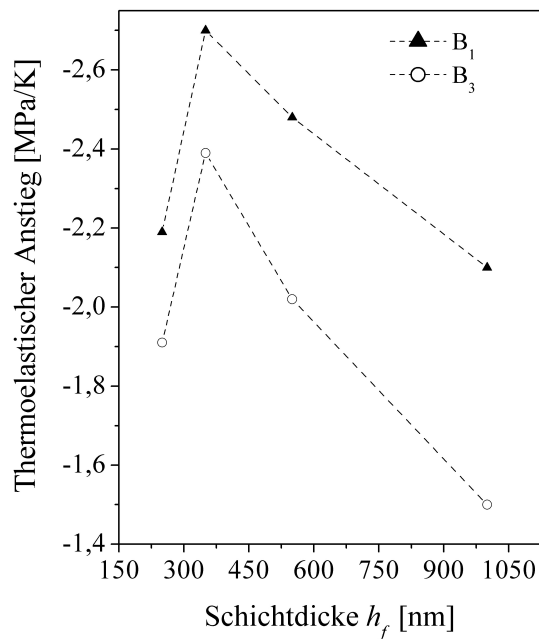
Abb. 7.18: Einfluss der Schichtdicke h_f auf die Schichtspannung σ_f (3. Zyklus) einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht sowie Zerlegung in die Komponenten σ_0 und σ_{KG} .

Abb. 7.19: Einfluss der Schichtdicke auf die athermische Fließspannung.



Versetzungen stellen einen Relaxationsprozess im Volumen des Korns dar und treten folglich in σ_0 deutlicher hervor als in σ_f -Kurven. Insbesondere bei geringen Schichtdicken können Spannungen in den Korngrenzen signifikant kleiner ausfallen als σ_0 , welches die Schichtfestigkeit repräsentiert. Eine weitere Auffälligkeit stellen die thermoelastischen Anstiege dar (Abb. 7.20).

Abb. 7.20: Effekt der Schichtdicke auf die thermoelastischen Anstiege B_1 und B_3 .



Mit Ausnahme der 250 nm dicken Schicht vergrößern sich B_1 und B_3 mit abnehmender Dicke. Änderungen der elastischen Eigenschaften können prinzipiell auch auf Änderungen in der Textur zurückgeführt werden. Aus diesem Grund wurde die Schärfe der $\{111\}$ -Textur in Abhängigkeit von h_f evaluiert. Die Beurteilung erfolgte anhand der XRD-Intensitätsverhältnisse $\frac{I_{\{200\}}}{I_{\{111\}}}$ und $\frac{I_{\{311\}}}{I_{\{111\}}}$ bei symmetrischer Strahlführung.

Im Rahmen der Fehler konnte keine Änderung der Vorzugsorientierung mit der Schichtdicke erkannt werden. Für $\frac{I_{\{200\}}}{I_{\{111\}}}$ ergab sich ein Wert von $(0,08 \pm 0,02)$ und für $\frac{I_{\{311\}}}{I_{\{111\}}}$ von $(0,022 \pm 0,006)$. Folglich muss eine andere Erklärung für diesen Effekt gefunden werden. Einen weiteren Einfluss hat die Änderung der Porosität der Schichten. So könnte nicht nur ein Zusammenhang zwischen der mittleren Porendichte und der Schichtdicke, sondern auch mit der mittleren Porengröße bestehen. Die Morphologie der Poren bestimmt maßgeblich ζ (siehe Seite 109) und folglich die mechanischen Eigenschaften der Schichten. Allerdings ist diese Begründung noch experimentell zu prüfen.

7.6 Einfluss des Legierens mit Silber auf die thermomechanischen Eigenschaften

Um den Effekt des Legierungselementes Silber auf die thermomechanischen Eigenschaften von Kupferschichten diskutieren zu können, werden Referenzproben benötigt. Prinzipiell sind Hysteresekurven aus der Literatur zum Vergleich verwendbar, allerdings können die unterschiedlichen Beschichtungs- und Messbedingungen zu Abweichungen führen. Aus diesem Grund wurden reine Kupferschichten, vergleichbar zu Cu(Ag)-Schichten, elektrochemisch aus einem ähnlichen Elektrolyten (allerdings mit Cl^- -Ionen) hergestellt. Diese Kupferschichten unterliegen einer Raumtemperaturrekristallisation, wodurch das entstehende Gefüge morphologisch nicht vollständig mit dem von Cu(Ag)-Legierungen vergleichbar ist. Eine Erhöhung der Additivkonzentration im Elektrolytbad führt nicht nur zu einem höheren Einbau von Schwefel, sondern verhindert auch den „self-annealing“-Effekt. Somit ist das Gefüge hinsichtlich der Verunreinigungen, aber auch bezüglich der Korngröße dem der Cu(Ag)-Schichten ähnlich. Abbildung 7.21a stellt die thermischen Spannungshysteresekurven einer 1 μm dicken Kupferschicht ohne bzw. nach der Raumtemperaturrekristallisation gegenüber. Auf Grund der großen Körner im Vergleich zur Schichtdicke, nach Ablaufen des „self-annealing“-Effektes, ist nicht nur das Korngrenzenvolumen, sondern auch Λ entsprechend klein ($\approx 0,6$). Folglich ist der Einfluss der Korngrenzendiffusion auf die Form der Hysteresekurve deutlich reduziert, weshalb im Wesentlichen σ_f von σ_0 bestimmt wird. Die erhaltene Kurve lässt sich dem Al-Typ zuordnen, wobei die Form mit einem Versetzungsgleitprozess beschreibbar ist (Abschnitt 7.4.3). Die Hysteresekurve zeigt einen ausgeprägten Plateaubereich, der für σ_0 unter der Annahme von $\Lambda = 0,6$ bei ca. 200 MPa liegen sollte. Die großen Körner begünstigen prinzipiell die Versetzungsbewegung, allerdings ist zu beachten, dass auch die Schichtdicke eine begrenzende Wirkung ausübt. Auf Grund des kolumnaren Gefüges sowie der großen mittleren Korngröße von 2,5 μm eignet sich diese Cu-Schicht dazu, um die bestehenden Modelle für Λ zu bewerten. Das im Rahmen der Arbeit entwickelte FEM-Modell ist in der Lage, $\Lambda = 0,6$ nahezu ideal zu reproduzieren, was dessen Gültigkeit maßgeblich unterstützt. Wird die Korngröße verringert (keine Raumtemperaturrekristallisation), reduziert sich der Grad der Hysterese deutlich. Dieser Effekt kann auf das erhöhte Korngrenzenvolumen und die damit ansteigende Bedeutung der Korngrenzendiffusion zurückgeführt werden. Des Weiteren deutet das Ausbleiben eines Druckspannungsmaximums sowie einer Plateauspannung darauf hin, dass die Korngrenzen beim Eindringen in den Druckspannungsbereich ihre Spannung nahezu vollständig abbauen.

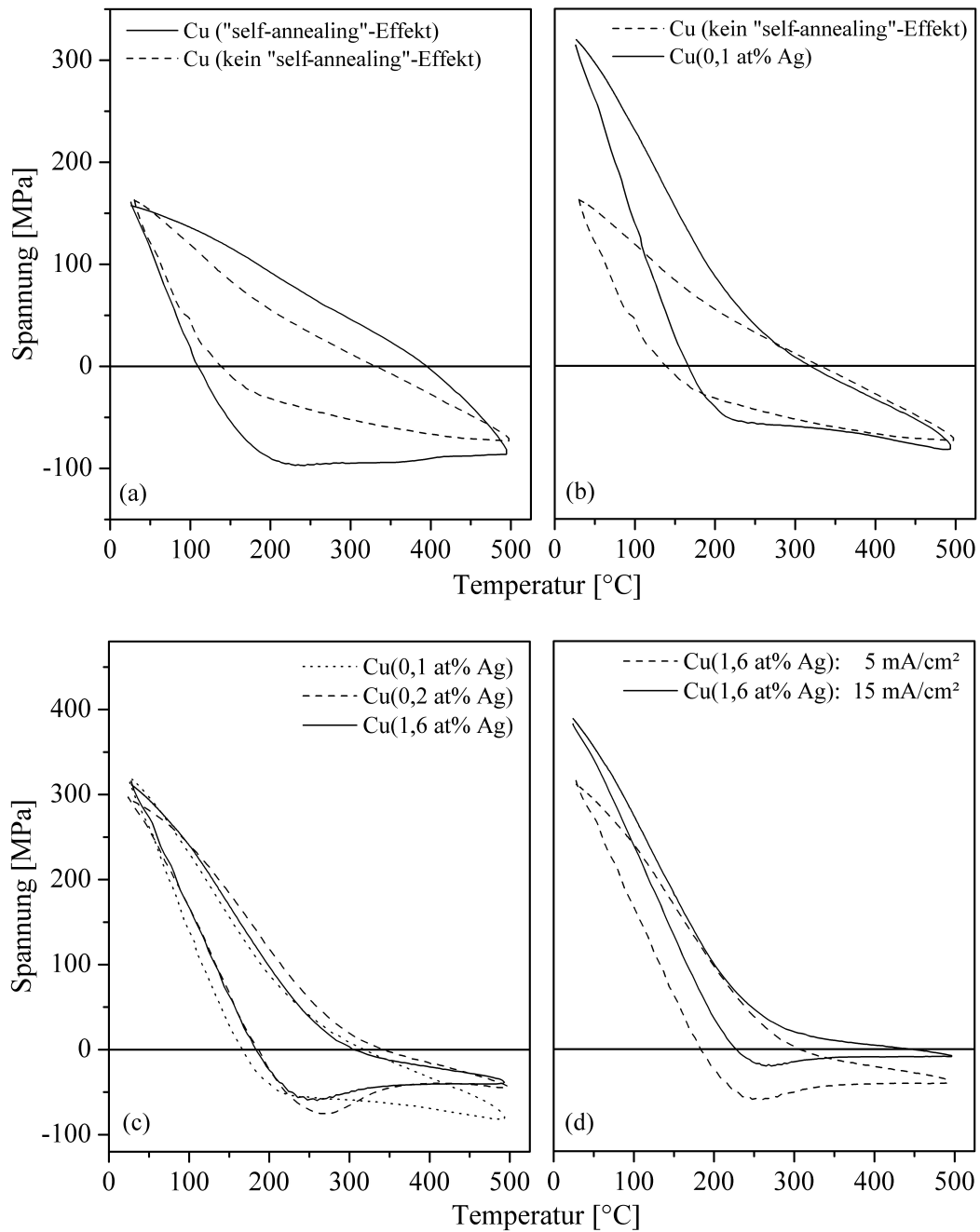


Abb. 7.21: Änderung der Form der thermischen Spannungshysterese (3. Zyklus) in Abhängigkeit vom Silbergehalt (Abscheidung mit $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$), der Korngröße und der Abscheidestromdichte.

Im weiteren Verlauf kann folglich die Entwicklung der Intragranularspannung beobachtet werden. Darüber hinaus ist eine ausgeprägte Asymmetrie vorhanden, die auf einen starken *Bauschinger*-Effekt hinweist. Erst ab ca. 450 °C mündet die Spannungskurve in ein Druckspannungsplateau ein, das jedoch bis 500 °C nicht mehr vollständig ausgebildet wird. Der Abkühlbereich ist ähnlich dem, wie er für Cu(Ag)-Schichten diskutiert wurde. Allerdings zeigt sich eine deutlich verringerte Ausbildung von thermischen Zugspannungen, was auf eine größere Relaxation durch Versetzungsbewegung hindeutet. Wird zu einer derartigen Kupferschicht 0,1 at% Ag hinzulegiert, ergeben sich einige bedeutende Änderungen der Spannungshysteresse (Abb. 7.21b). Die beginnende Ausbildung eines Druckspannungsmaximums deutet auf eine verlangsamte Korngrenzendiffusion durch den Einfluss von Silber hin. Wird die Probe abgekühlt, bauen sich deutlich höhere thermische Zugspannungen auf, was in einer Behinderung, speziell der Versetzungsbewegung, begründet sein könnte. Die Festigkeitssteigerung beträgt in diesem Fall etwa 160 MPa. Mischkristallbildung wurde für Cu(Ag)-Schichten bis zu 0,8 at% Ag nach einer Temperung bis 500 °C nachgewiesen (Abschnitt 6.2 auf Seite 73). Deshalb sollte die gesamte Menge an Silber von 0,1 at% im Kupfergitter gelöst und in entsprechender Konzentration auch an den Korngrenzen vorliegen. Gemäß Gleichung 7.8 auf Seite 101 ergibt sich aus diesem Mischkristallanteil eine Erhöhung der kritischen Fließspannung von ca. 5 MPa, was im Rahmen der Messfehler nicht nachweisbar ist. Nur wenn die auf 0,8 at% Ag bezogenen para- und dielastischen Kraftwirkungen angenommen würden, ergibt sich eine annähernde Festigkeitssteigerung von ca. 110 MPa. Somit ist bereits zu diesem Zeitpunkt die Wirkung der Mischkristallhärtung als Mechanismus zur Festigkeitssteigerung fragwürdig. Ausscheidungshärtung ist auch auszuschließen, da diese erst beim Auftreten von Ausscheidungen bei Silbergehalten über der Cu-Gitterlöslichkeit von $\geq 0,8$ at% relevant ist. Mit steigendem Silbergehalt bzw. Grad der Mischkristallbildung müsste eine Festigkeitssteigerung zu beobachten sein. Abbildung 7.21c zeigt die Änderung der thermischen Spannungshysteresekurven bei einer Steigerung des Silbergehaltes bis auf 1,6 at%. Eine Erhöhung der Schichtfestigkeit ist in keinem Fall zu beobachten. Allerdings wird ab 0,2 at% Ag eine deutlichere Ausprägung des Druckspannungsmaximums sowie der Plateauspannung beobachtet, wobei allerdings der Korrelationsfaktor abnimmt. Eine Zusammenfassung der bedeutendsten Parameter in Abhängigkeit vom Silberhalt der Hysteresekurven von Cu(Ag)-Schichten, die mit $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgeschieden wurden, findet sich in Tab. 7.3.

Tab. 7.3: Übersicht über spezifische Charakteristika der Spannungshysteresekurve im dritten Zyklus in Abhängigkeit vom Silbergehalt.

c_{Ag} [at%]	B_1 [MPa·K ⁻¹]	B_2 [MPa·K ⁻¹]	B_3 [MPa·K ⁻¹]	σ_{Druck} [MPa]	σ_{initial} [MPa]	σ_p [MPa]
	5 mA·cm ⁻²					
0,0	-1,8	-0,41	-0,7	163	-29	-
0,1	-2,4	-0,39	-1,5	318	-48	-52
0,2	-2,1	-0,24	-1,4	296	-75	-39
0,5	-2,1	-0,16	-1,5	329	-55	-36
0,8	-2,1	-0,13	-1,6	335	-51	-32
1,6	-2,1	-0,16	-1,5	315	-58	-40
1,9	-2,0	-0,18	-1,7	330	-40	-37

Die Diskussion der absoluten mittleren Schichtspannung kann nur unter Einbeziehung des Korrelationsfaktors Λ erfolgen. Mit zunehmendem Silbergehalt vergrößert sich dieser von ca. 0,77 (reines Kupfer) auf 0,93 (0,5 at% Ag). Die Änderung von Λ kann durch eine Verringerung der Korngröße hervorgerufen werden, was allerdings im Rahmen der Fehler der Gefügeanalyse nicht bestätigt werden kann. Da auch die Schichtdicken bzw. deren Homogenitäten eine solche Schwankung nicht zulassen, müssen weitere Erklärungen gefunden werden, wobei weiterführende Untersuchungen den Grad der Kolumnarität des Schichtgefüges berücksichtigen sollten. Die Vergrößerung von Λ bedingt eine Verschiebung von σ_f , speziell im Bereich des Plateaus, zu geringeren Spannungswerten. Zusammenfassend kann an dieser Stelle gesagt werden, dass durch Legierungsbildung die athermische Fließspannung um einen Faktor von ca. 2,5 erhöht wird, während sich die Geschwindigkeit der Korngrenzendiffusion, wie im Falle der kompakten Materialien (Abb. 3.7 auf Seite 40), reduziert. Die Festigkeitssteigerung kann jedoch weder mit Mischkristall- noch mit Ausscheidungshärtung erklärt werden. Aus diesem Grund verbleibt nur der Mechanismus der Festigkeitssteigerung durch kohärente Zwillingsgrenzen. Wie in Abschnitt 6.1.5 beschrieben, ändern sich die Morphologie bzw. der Grad der Zwillingsbildung mit steigender Stromdichte. Abbildung 7.21d stellt den thermischen Spannungszyklus von zwei Cu(Ag)-Schichten mit 1,6 at% Ag gegenüber, wobei die Schichten mit $5 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bzw. $15 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ abgeschieden wurden. Die leichte Verringerung der Korngröße führt zu einer Verstärkung des Einflusses der Korngrenzendiffusion ohne prinzipielle Änderung der Hystereseform. Dennoch wird bei Raumtemperatur eine weitere Steigerung der beobachtet, was im Einklang mit dem Mechanismus der Festigkeitssteigerung durch Zwillingsbildung ist.

7.7 Spannungsrelaxation durch Korngrenzendiffusion

Die Untersuchung des Spannungsabbaus durch Korngrenzendiffusion kann mit Hilfe des von Huang et al. [125] entwickelten Modells für Korngrenzendiffusion in dünnen Schichten erfolgen. Eine dort beschriebene unendliche Summation von Exponentialfunktionen ist auf den praktischen Fall nicht anwendbar, weshalb Gleichung 3.13 auf Seite 19 entsprechend für eine endliche Anzahl von Exponentialtermen durch Einführung des Faktors Γ modifiziert wurde (Gleichung 7.14). Die Anwendung von Gleichung 7.14 erfolgt auf isotherme Spannungsrelaxationskurven, bei denen sich die Spannung mit der Zeit reduziert. Des Weiteren wurden folgende Randbedingungen angenommen: (i) die Zeitkonstante t_0 des Diffusionsprozesses ist einzig von der Diffusivität der Korngrenze beeinflusst (d.h. unendlich schnelle Oberflächendiffusion) und (ii) die Gleichgewichtsspannung der Korngrenze σ_G ist vernachlässigbar.

$$\sigma_f(t) = \sigma_G + (\sigma_{\text{initial}} - \sigma_G) \cdot \Gamma \cdot \sum_{n=0}^i \left(\frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \cdot \exp^{-\frac{t}{t_0} \cdot (2 \cdot n + 1)^2} \right) \quad (7.14)$$

$$\text{mit } \Gamma = \left[\sum_{n=0}^i \frac{1}{(2 \cdot n + 1)^2} \right]^{-1} \quad \text{und} \quad \sigma_G = \frac{\gamma_s}{h_f} \left(\sin \Psi - \frac{2 \cdot h_f \cdot \cos \Psi}{d} \right)$$

Eine Beurteilung des Diffusionsverhaltens kann prinzipiell nur unter Einbeziehung der thermischen Aktivierungsenergie Q_{KG} und des Diffusionskoeffizienten D_{KG} erfolgen. Anhand der vorgenommenen Experimente kann mit Gleichung 7.14 jedoch einzig eine Evaluierung von Q_{KG} erfolgen, da für eine Bestimmung von D_{KG} die Unsicherheiten zu groß sind. Von elementarer Bedeutung ist, dass die Spannungsrelaxationskurven einzig von der Korngrenzendiffusion hervorgerufen werden. Um dieser Forderung möglichst gerecht zu werden, wurden Kurven verwendet, die im Heiz- und Kühlregime zwischen 100 °C und 140 °C aufgenommen wurden (Abb. 7.22). In diesem Temperaturbereich sind die Schichtspannungen hinreichend gering, um keine signifikante spannungsinduzierte Versetzungsbewegung hervorrufen zu können. Die Spannung σ_{KG} ist aber groß genug, um einen entsprechenden Messeffekt und folglich eine Minimierung der Messfehler zu erreichen. Vor der Anwendung des so modifizierten *Huang*-Modells ist es erforderlich, den minimalen Wert des Laufindex i zu bestimmen, für den Fall $i \rightarrow \infty$ am nächsten kommt.

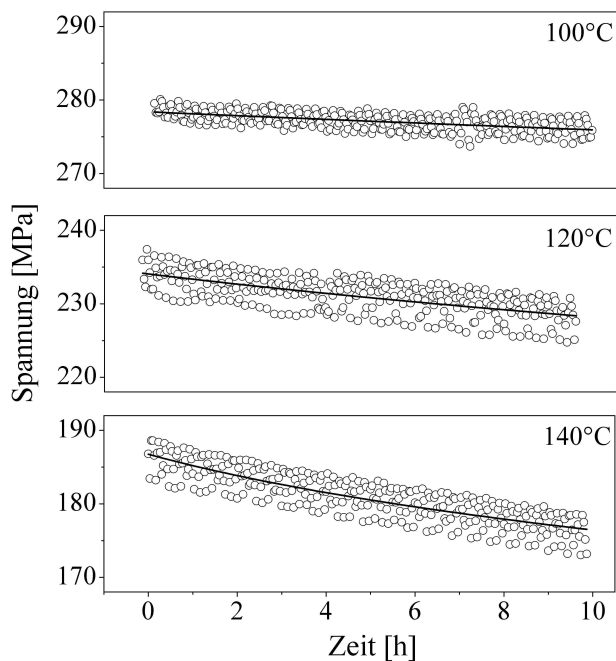
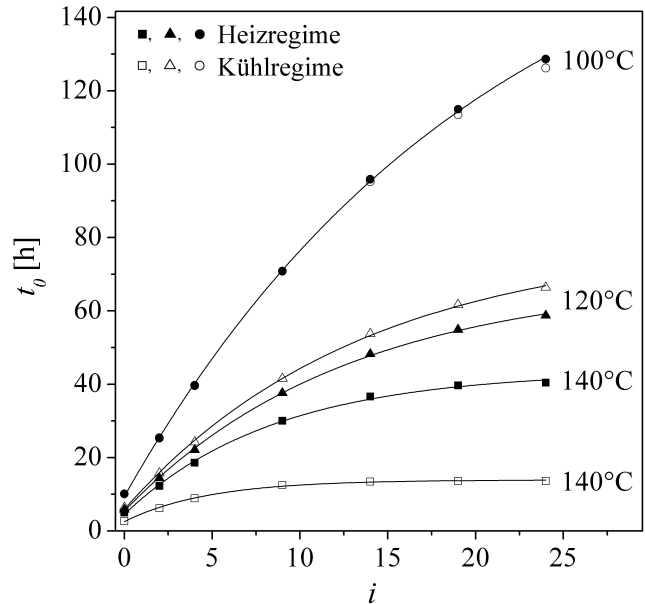


Abb. 7.22: Isotherme Spannungsrelaxationskurven einer Cu(1,6 at% Ag)-Schicht zwischen 100 °C und 140 °C, gemessen im Heizregime.

Die Anpassung von Gleichung 7.14 an die Relaxationskurven (Abb. 7.22) erfolgte mit einem iterativen *Levenberg-Marquardt*-Algorithmus, wobei i von 0 bis 24 variiert wurde. Folglich bestand die Anpassungsgleichung aus der Summe von 1 bis 25 Exponentialfunktionen. Abbildung 7.23 zeigt die Abhängigkeit der Zeitkonstante t_0 vom Laufindex i bei einer Cu(1,6 at% Ag)-Probe, wobei t_0 sowohl im Heiz- als auch im Kühlregime bestimmt wurde. Selbst bis $i \leq 24$ sind die Zeitkonstanten nicht für alle Haltetemperaturen unabhängig von i . Hauptsächlich sind hiervon die Relaxationskurven betroffen, die bei 100 °C aufgenommen wurden. Der Wahl von $i \geq 24$ sind Grenzen gesetzt, die im Leistungsvermögen der eingesetzten Rechentechnik, insbesondere aber in der Stabilität der Kurvenanpassung liegen. Entsprechend der Funktion $t_0 = f(i)$ ergeben sich Aktivierungsenergien, die von i abhängig sind und mit steigendem i größer werden (Abb. 7.24). Für $i = 24$ ergibt sich für eine Cu(1,6 at% Ag)-Schicht eine Aktivierungsenergie von $(0,60 \pm 0,15)$ eV, die signifikant geringer ausfällt als die mittlere Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion von Kupfer mit ca. $(1,1 \pm 0,2)$ eV (Tab. 3.3 auf Seite 39).

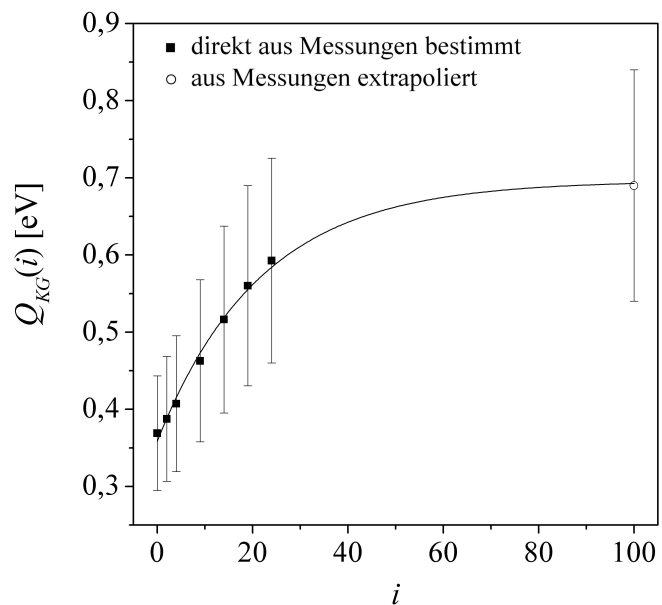
Die in Abb. 7.23 dargestellten Kurven können mit einer Exponentialfunktion erster Ordnung hinreichend beschrieben werden. Ausgehend von diesen exponentiellen Anpassungen lässt sich der Grenzwert für $i \rightarrow \infty$ ermitteln.

Abb. 7.23: Abhängigkeit der Zeitkonstante t_0 vom Wert des Laufindex i für 100 °C, 120 °C und 140 °C. Die Messung erfolgte im Heiz- (volle Symbole) und Kühlregime (leere Symbole).



Hierbei zeigt sich, dass für $i \geq 100$ die Zeitkonstanten und folglich die Aktivierungsenergien unabhängig von der Anzahl der verwendeten Exponentialfunktionen sind. Die Berechnung der Aktivierungsenergien auf Grundlage der extrapolierten Zeitkonstanten ergibt $(0,70 \pm 0,15)$ eV (Abb. 7.24).

Abb. 7.24: Abhängigkeit der thermischen Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion (Q_{KG}) vom Wert des Laufindex i .



Auch dieser Wert ist noch signifikant kleiner als jener für reines Kupfer. Dieses Ergebnis ist nicht nur im Widerspruch zu den Erkenntnissen, die aus den thermischen Spannungshysteresekurven gewonnen wurden, sondern auch zu den Untersuchungsergebnissen zur Korngrenzendiffusion in kompakten Cu(Ag)-Legierungen (Abschnitt 3.6 auf Seite 37).

Für die Diffusion in der Korngrenze ist neben der Temperatur einzig die auf die Korngrenze wirkende Spannung σ_{KG} von Bedeutung. Unter Verwendung des Korrelationsfaktors Λ kann aus der mittleren Spannungsrelaxationskurve $\sigma_f(t)$ die Spannungsrelaxationskurve $\sigma_{KG}(t)$ ermittelt werden. Im Rahmen der Fehler wurden allerdings keine signifikanten Abweichungen zwischen den jeweiligen Q_{KG} ermittelt. Für das Vorliegen der Diskrepanz zwischen den Aktivierungsenergien von reinem Cu und Cu(Ag) können verschiedene Ursachen diskutiert werden. Einerseits könnte das von Huang et al. entwickelte Modell [125] keine hinreichende Beschreibung der Korngrenzendiffusion in dünnen polykristallinen Schichten zulassen, andererseits könnte jedoch auch das Experiment nicht den gewählten Rahmenbedingungen vollständig entsprechen. Speziell betrifft dies jenen Fakt, dass die Spannungsrelaxation in diesem Spannungs- und Temperaturbereich einzig von der Korngrenzendiffusion bestimmt wird. Das Beispiel der Asymmetrien in den thermischen Zyklen macht deutlich, dass prinzipiell auch Versetzungsprozesse stattfinden könnten. Die Versetzungsbewegung in dünnen Schichten wird maßgeblich durch die Schichtdicke beeinflusst. Mit sinkendem h_f verliert diese jedoch immer mehr an Bedeutung. Aus diesem Grund wurde die Aktivierungsenergie mit $i = 24$ für die in Abschnitt 7.5 diskutierten Proben mit Schichtdicken zwischen 250 nm und 1000 nm bestimmt. In Abbildung 7.25 ist zu erkennen, dass die Aktivierungsenergie mit sinkender Schichtdicke ansteigt.

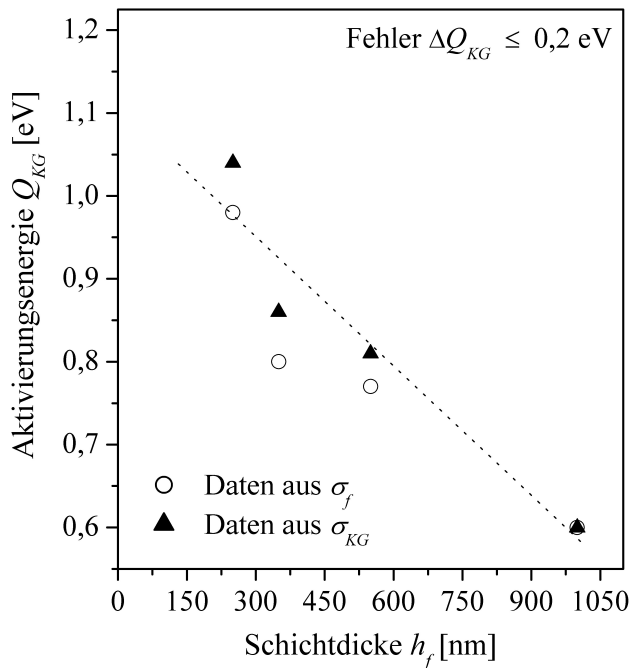


Abb. 7.25: Änderung der thermischen Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion (Q_{KG}) in Abhängigkeit von der Schichtdicke.

Der Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen kann im untersuchten Schichtdickenbereich in erster Näherung mit einer linearen Funktion angepasst werden. Die Analysen machen deutlich, dass das Spannungsrelaxationsverhalten nicht allein von der Korngrenzendiffusion bestimmt zu werden scheint. Auch Relaxationsanteile, die aus einer Versetzungsbewegung resultieren, könnten demnach enthalten sein. Geht die Schichtdicke gegen Null, sollte die Aktivierungsenergie einzig der Korngrenzendiffusion zugeordnet werden können. Da die lineare Korrelation zwischen Q_{KG} und h_f nicht in jedem Fall für $h_f \leq 250$ nm extrapoliert werden kann ist es nur möglich, einen Bereich zu definieren, in welchem sich die Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion befinden sollte.

Ausgehend von den Ergebnissen, die sowohl aus den σ_f - als auch den σ_{KG} -Kurven erhalten wurden, ergibt sich ein Bereich von ca. 1,0 eV bis 1,1 eV, der vergleichbar mit den Werten von reinem Kupfer ist. Bei der Extrapolation auf den Fall $i \rightarrow \infty$ erhöht sich der Bereich entsprechend auf 1,1 eV bis 1,3 eV, was gering über den Aktivierungsenergien für Kupfer liegt. Um allerdings die Sicherheit dieser Ergebnisse zu verbessern ist es unumgänglich, den Anteil der Versetzungsbewegung aus den Spannungsrelaxationsmessungen zu eliminieren. In erster Linie könnte dies durch eine weitere Vergrößerung der Schichtdicke erfolgen. Hierfür muss jedoch zuerst die Abscheidetechnologie weiter optimiert werden, um für Dicken < 250 nm eine hinreichende Schichtqualität zu erzielen.

7.8 Spannungsrelaxation durch Versetzungsbewegung

Aus den in den Abschnitten 3.3.3 und 7.4.3 diskutierten Überlegungen heraus stellt das hindernisbegrenzte Versetzungsgleiten jene Bewegungsform dar, welche in der Lage ist, das Schichtverhalten hinreichend zu beschreiben. Ausgehend von einer ausgeprägten $\{111\}$ -Fasertextur ergeben sich für Cu(Ag)-Schichten (kfz) die $\{111\}$ -Ebenen als Gleitebenen. Auf Grund der Biaxialspannung existieren keine Scherkomponenten in Schichtebene. Allerdings existieren drei weitere $\{111\}$ -Ebenen, die in einem Winkel von $70,5^\circ$ zur Oberflächenebene verkippt sind. Prinzipiell können Versetzungen in Abhängigkeit des Spannungstensors auf diesen drei Ebenen gleiten und sich entsprechend des Vorzeichens der Spannung an der Grenzfläche zum Substrat anlagern (Zug) bzw. auch aus der Oberfläche austreten (Druck). Jede einzelne Versetzung liefert einen Verformungsbeitrag, der dem auf die entsprechende Grenzflächenebene projizierten Anteil des *Burgers*-Vektors entspricht. Folglich ergibt sich bei einer $\{111\}$ -Fasertextur dieser Beitrag zu $\frac{b}{\sqrt{3}}$ und die daraus resultierende Dehnung zu $\varepsilon = \frac{b}{\sqrt{3} \cdot s}$, wobei s den Abstand paralleler Grenzflächenversetzungen charakterisiert [98]. Nach den bisherigen Erkenntnissen sollten Versetzungsprozesse im gesamten Spannungs-Temperaturverlauf auftreten. Unter der getroffenen Annahme, dass die Korngrenzen innerhalb des Plateaubereiches spannungsfrei sind, wird der hier beobachtete Spannungsabbau einzig von Versetzungen hervorgerufen. Problematisch ist jedoch die Beschreibung der Versetzungsbewegung in dünnen Schichten sowohl bei sich ändernden Spannungsverhältnissen als auch bei verschiedenen Temperaturen, da die bestehenden Modellvorstellungen keine thermische Aktivierung berücksichtigen (Abschnitt 3.3.2). Ausgangspunkt für eine derartige Modellierung könnte das Modell des hindernisbegrenzten Versetzungsgleitens sein, das für kompakte Werkstoffe aufgestellt wurde (Gleichung 3.17 auf Seite 20). Die kritische Spannung $\hat{\sigma}$ könnte mit den modellierten Fließspannungen (Abschnitt 3.3.2) in Verbindung gebracht werden, wodurch ein Schichtdicken- und Korngrößeneffekt Berücksichtigung finden würde. Gleichung 7.15 stellt eine allgemeinere mathematische Formulierung des Versetzungsgleitens dar [112].

$$\dot{\varepsilon}_{VG} = \frac{d\sigma_{VG}}{dt} = A^* \cdot \sigma_{VG}^2 \cdot \exp \left[-\frac{Q_{VG}}{kT} \cdot \left(1 - \frac{\sigma_{VG}}{\hat{\sigma}} \right) \right] \quad (7.15)$$

Der Spannungsabbau durch Versetzungsbewegung bei Cu(Ag)-Schichten kann in zwei Zeitregime bzw. zwei Versetzungsprozesse unterteilt werden. Der schnellere Prozess ist spannungsinduziert und ruft das bereits beschriebene Spannungsplateau bzw. die Tieftemperaturplastizität hervor. Dieser Bereich wird durch die kritische Spannung $\hat{\sigma}$ charakterisiert.

Objekte, die spannungsinduziert überwindbar sind, gehören zumeist zu den langreichweitigen Hindernissen, die nicht durch thermische Fluktuationen umgangen werden können. Derartige Hindernisse sind z.B. die Spannungsfelder von anderen Versetzungen, wie sie auch bei der Wechselwirkung mit kohärenten Zwillingsgrenzen entstehen. Der langsame Prozess tritt bei den thermischen Hysteresekurven einzig bei isothermen Relaxationsexperimenten in Erscheinung. Selbst eine Reduzierung der Heizrate von $4 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ auf $0,5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ führt zu keiner Änderung der Spannungshysterese. Dieser Spannungsabbau könnte durch thermische Aktivierung erfolgen. Hindernisse, die thermisch aktiviert umgangen werden können, sind zumeist kurzreichweitig. Hierzu gehören z.B. die Spannungsfelder von kohärenten Ausscheidungen und gelösten Fremdatomen.

Auf Grund der Messung der zeitlichen Spannungsänderung kann Gleichung 7.15 nicht ohne die Lösung dieser Differentialgleichung verwendet werden. Eine hinreichende Anpassung ist in einer ersten Näherung mit Gleichung 7.16 möglich, wobei A_1 bis A_3 freie Parameter sind.

$$\sigma_{VG}(t) = -A_1 \cdot \ln \left[\frac{A_1}{A_2} \cdot (t - A_3) \right] \cdot A_3 \quad (7.16)$$

Gleichung 7.16 kann eingesetzt werden, um die Relaxationskurven zu glätten und durch Ableitung der Anpassungsfunktion eine Übertragung der Messdaten in ein $\dot{\epsilon}_{VG}(\sigma)$ -Diagramm zu ermöglichen. Abbildung 7.26a zeigt zwei solche Spannungsrelaxationskurven, die für eine Cu(1,6 at% Ag)-Schicht aufgenommen wurden, mit der entsprechenden Kurvenanpassung. In Abb. 7.26b sind die zugehörigen $\dot{\epsilon}_{VG}(\sigma)$ -Kurven dargestellt.

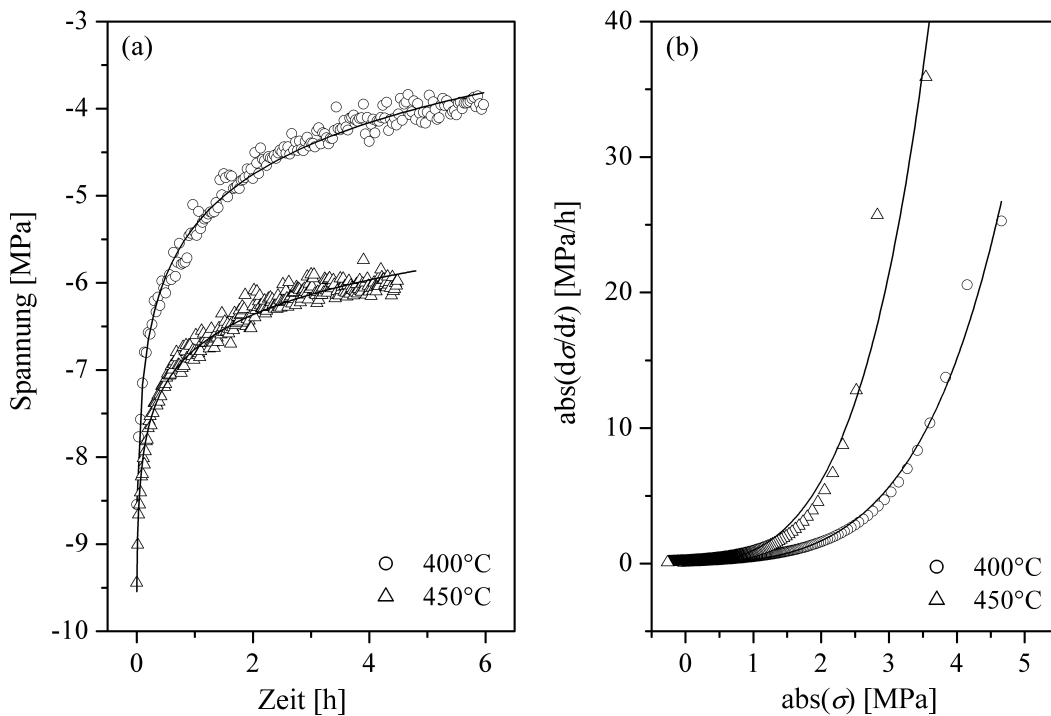


Abb. 7.26: Zeitliche Spannungsrelaxation im Bereich des Druckspannungsplateaus (Heizregime) bei 400 °C und 450 °C sowie Darstellung der spannungsabhängigen Dehnrates.

Diese können mit Gleichung 7.15 angepasst werden. Hierbei zeigt sich, dass die Relaxationkurven, die dem langsamen Zeitregime zugeordnet werden können, keiner kritischen Spannungsaktivierung unterliegen und Hindernisse vielmehr rein thermisch umgangen werden. Die Aktivierungsenergie ergibt sich für diesen Fall zu ca. 1 eV. Dieser Wert ist etwa halb so groß, wie Werte, die für kompaktes Kupfer ermittelt wurden [112]. Folglich scheint dieser Prozess speziell bei Cu(Ag)-Schichten oder durch die geometrischen Beschränkungen einen stärkeren athermischen Charakter zu tragen. Allerdings sind die Einfachheit des Modellansatzes sowie die Unkenntnis der effektiven Spannungen bezüglich des Ergebnisses kritisch zu betrachten.

7.9 Auswirkungen des thermomechanischen Verhaltens auf die Elektromigrationsresistenz

Wie in den vorangegangenen Abschnitten gezeigt, scheinen sowohl die Korngrenzendiffusion als auch die Versetzungsbewegung in Cu(Ag)-Schichten verringert zu sein, was zu einer Reduzierung des Spannungsabbaus führt. Aus diesem Grund können sich deutlich höhere Spannungen in diesen Schichten aufbauen und gehalten werden, was insbesondere bei Abkühlung auf Raumtemperatur sichtbar wird. Bezüglich der Elektromigration ist eine höhere Festigkeit von großer Bedeutung, um einen möglichst großen Spannungsgradienten als Gegenkraft zum strominduzierten Massefluss aufbauen zu können (Gleichung 3.4 auf Seite 10). Auf Grund des geringeren Relaxationsvermögens kann sich jedoch auch eine höhere thermische Spannung ausbilden, die im ungünstigsten Fall die *Blech*-Länge verringert, wie dies in Gleichung 3.5 auf Seite 11 zum Ausdruck kommt. Als maximale Spannung, die eine Dünnschicht ertragen kann, gilt der Umfang der Hysteresekurve bei einer gegebenen Temperatur. Dieser beschreibt sowohl die maximal ertragbaren Druck- als auch Zugspannungen. Unter Beachtung des Korrelationsfaktors Λ sollte folglich bei Cu(Ag)-Schichten eine höhere Gegenkraft zur Elektromigration aufgebaut werden können, was in Verbindung mit der verringerten Korngrenzendiffusion eine erhöhte Resistenz gegenüber Elektromigrationseffekten erwarten lässt. Bei Kupferschichten erfolgt bei Experimenten mit unpassivierten Leiterbahnen der Massetransport durch Elektromigration allerdings vornehmlich über die Oberfläche. Folglich ist bei derartigen Experimenten die Wirksamkeit einer erhöhten Festigkeit gegenüber der Elektromigrationsschädigung geringer einzustufen. Daher wurden in der Literatur auch bei reinem Kupfer deutlich geringere *Blech*-Längen als bei Al festgestellt. Aus prozesstechnologischen Gründen war im Rahmen der Arbeit die Aufbringung einer fest haftenden Passivierungsschicht mit dichter Grenzfläche nicht möglich. Deshalb konnte das Schichtverhalten mit diffusionshemmender Deckschicht weder beim thermomechanischen Verhalten noch bei Elektromigrationsexperimenten evaluiert werden, was jedoch für die Fortführung der Untersuchungen dringend empfohlen wird (siehe Ausblick). Ohne eine entsprechende Passivierungsschicht sollten die Messeffekte auf Grund des verbesserten thermomechanischen Verhaltens eher gering ausfallen.

ELEKTROMIGRATIONSRESISTENZ VON Cu(Ag)-DÜNNSCHICHTEN

8.1 Herstellung von Cu(Ag)-*Blech*-Strukturen

8.1.1 Prozessschritte

Die Entwicklung einer mikrotechnologischen Herstellungstechnologie für Cu(Ag)-*Blech*-Strukturen orientiert sich an den nachfolgend definierten Richtlinien, mit dem Ziel, eine entsprechende Strukturqualität und auch eine hohe Ausbeute zu erzielen:

1. Verwendungen üblicher mikrotechnologischer Prozesse
2. geringe Anzahl von Prozessschritten
3. Herstellung auf thermisch oxidierten Si-Scheiben mit 100 mm Durchmesser

Im Rahmen der Arbeit wurden zwei prinzipielle Verfahren zur Fabrikation von Cu(Ag)-*Blech*-Strukturen entwickelt, die sich in drei Hauptprozesse unterteilen lassen: (i) Erzeugung der Leiterbahnen, (ii) Segmentierung der Leiterbahnen, (iii) Passivierung der Strukturen. Die Möglichkeit der Passivierung der Strukturen wurde wegen deren Bedeutung konzeptionell vorgesehen, obwohl eine Passivierungsschicht auf Grund der technologischen Gegebenheiten in entsprechender Qualität nicht aufgebracht werden konnte. In Anlehnung an die in der Literatur beschriebenen Experimente können derartige Strukturen auf dem Substrat aufliegend bzw. in diesem vergraben, also in der *damascene*-Technik, ausgeführt sein. Die Herstellung aufliegender Strukturen kann mit der *Lift-off*-Technik ([352] S.35) oder nasschemischer Kupferätzung und anschließender trockenchemischer Strukturierung der Unterlage erfolgen. Bei einer Strukturierung mit *Lift-off*-Technik wird der Fotolack nach der Beschichtung mit einem Lösungsmittel vollständig entfernt. Dies erfordert freie, unbeschichtete Lackbereiche, was technologisch durch Hinterschneidungen der Lackstege erzielt werden kann. Diese Forderung steht allerdings im Kontrast zu einer weitgehend homogenen, vollständig elektrisch kontaktierten Oberfläche, die für die eingesetzte elektrochemische Cu- bzw. Cu(Ag)-Abscheidung erforderlich ist. Darüber hinaus ist die erreichbare Strukturgüte, insbesondere in den Kantenbereichen, nicht ausreichend [352]. Wird die gesamte Strukturierung der Cu- bzw. Cu(Ag)-Schicht nasschemisch vorgenommen, sind auf Grund des quasi-isotropen Ätzverhaltens Unterätzungen unter die Lackmaske zu berücksichtigen. Die Stärke der Unterätzung ist eine Funktion von Ätzzeit und -tiefe.

Als Richtwert gilt, dass die maximale Unterätzung bei minimaler Ätzzeit in der Größenordnung der Schichtdicke liegt. Die nasschemische Strukturierung erzeugt folglich Leiterbahnen mit Querschnitten, die eher einer Trapez- als einer Rechteckform ähnlich sind. Des Weiteren können Anisotropien in den Ätzraten, hervorgerufen durch Geometrieeffekte, Änderungen der Ätzumgebung und unterschiedliche Kristallorientierungen, zu einer Verrundung bzw. Aufrauung der Kantenbereiche führen. Auf Grund dieser Effekte ist die nasschemische Ätzung prinzipiell nur für Leiterbahnbreiten $> 1\mu\text{m}$ geeignet. Die Herstellung der *Blech*-Strukturen mit der *damascene*-Technik garantiert hohe Strukturqualitäten hinsichtlich der lateralen Maßhaltigkeit. Mit den im Rahmen der Arbeit zur Verfügung stehenden technologischen Mitteln sind Leiterbahnbreiten $\geq 0,6\mu\text{m}$ möglich. Einen detaillierten Überblick über den technologischen Ablauf des Strukturierungsprozesses gibt Abb. 8.1. Die technologischen Herausforderungen sind das homogene chemisch-mechanische Polieren der Grabenstrukturen sowie die Segmentierung der Leiterbahn.

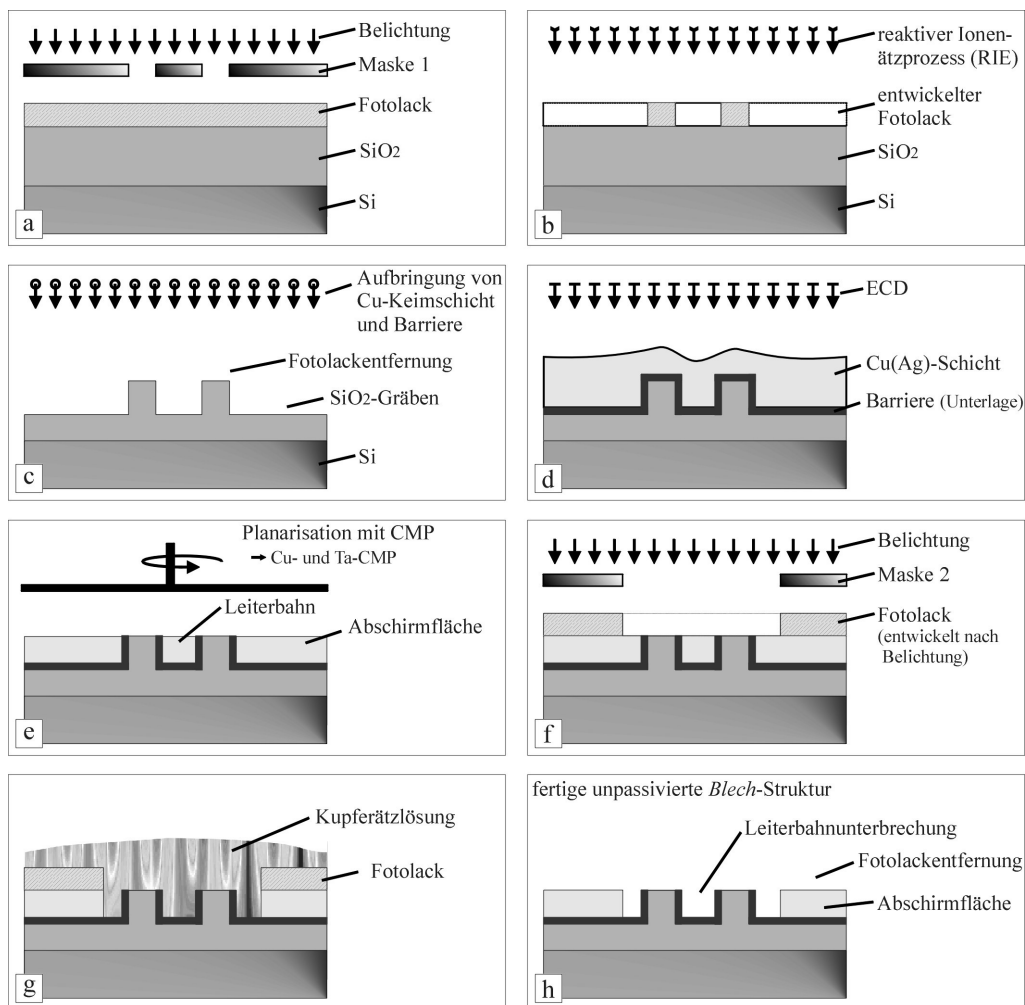


Abb. 8.1: Schematische Darstellung der Prozessschritte für die Herstellung der Blech-Strukturen in der damascene-Technik. (a) Lithographie - Leiterbahnebene, (b) Grabenätzung, (c) Aufbringung des Unterlagesystems sowie der Cu-Keimschicht, (d) elektrochemische Cu- bzw. Cu(Ag)-Abscheidung, (e) chemisch-mechanisches Polieren, (f) Lithographie - Segmentierung, (g) nasschemische Segmentierung, (h) fertige Blech-Struktur.

8.1.2 Lithographie/lithographische Masken

Für die Herstellung von Cu(Ag)-Blech-Strukturen wurde im Rahmen der Arbeit ein entsprechender Satz von Lithographiemasken erstellt, welcher es ermöglicht, Strukturierungen auf Substratscheiben mit bis zu 100 mm Durchmesser vorzunehmen. Ausgehend von den Ausführungen in Abschnitt 3.2.9 auf Seite 14 und den technologischen Möglichkeiten wurden die in Tab. 8.1 dargestellten Strukturgeometrien realisiert.

Tab. 8.1: Übersicht über die geometrischen Strukturvariationen auf den lithographischen Masken zur Herstellung der Cu(Ag)-Blech-Strukturen.

Strukturgröße	geometrische Variation
Segmentlängen	(1): (5 / 10 / 15 / 20 / 25) μm (2): (8 / 10 / 12 / 14 / 16 / 18) μm (50, 100) μm (jeweils nur als Einzel-Segmentlinie)
Segmentbreite/Leiterbahnbreite	(0,6 / 0,8 / 1 / 2 / 4) μm
Segmentdicke	ca. 0,5 μm
Segmentabstand (Länge der Leiterbahnunterbrechung)	(2 / 4) μm
Abstand Leiterbahn-Abschirmfläche	(1 / 2) μm

Im Folgenden wird auf die Bedeutung der einzelnen Angaben, insbesondere auf deren Gruppierungen, näher eingegangen. Prinzipiell können die entwickelten Teststrukturen in drei Kategorien unterteilt werden, wie in Abb. 8.2 dargestellt. Der einfachste Typ ist die Einzelsegment-Linie (ES-Linie), wobei nur ein einzelnes Probensegment zwischen den elektrischen Kontaktflächen vorliegt. Der Vorteil dieser Struktur ist, dass gezielt Experimente an bestimmten Segmentgeometrien durchführbar sind. Der zweite Typ ist die Multisegment-Linie (MS-Linie), wobei Segmente unterschiedlicher Länge, elektrisch in Reihe geschaltet, zwischen den Kontaktflächen vorliegen. Der Vorteil dieses Strukturtyps im Vergleich mit der ES-Linie ist, dass innerhalb eines Belastungsexperimentes mehrere Segmente gleichzeitig gemessen werden können, was auf Grund des Zeitaufwandes der Messungen (bis zu 100 h) von Bedeutung ist. Als dritter Strukturtyp existiert der Multisegment-Mäander (MS-Mäander). Diese Struktur besitzt infolge der Segmentreihenschaltung die gleichen Vorteile wie die Multisegmentlinie, allerdings wird zusätzlich die *in-situ* Beobachtung im REM unterstützt. Bei einem typischen REM-Bildschirmformat von 4:3 können alle Segmente simultan bei entsprechender Vergrößerung beobachtet werden. Allerdings wirkt sich der geometrische Aufbau durch die geringen seitlichen Abstände der Segmente nachteilig auf die Wärmeableitung aus. Um die Wärmeableitung sowohl von den Segmenten als auch von den Leiterbahnunterbrechungen zu verbessern, wurden an beiden Seiten der Strukturen metallisierte Bereiche vorgesehen (Abschirmflächen). Diese sollen nicht nur einen schnellen Wärmeabtransport garantieren, sondern zugleich elektrische Aufladungseffekte der isolierenden Probenbereiche und die damit einhergehende Verringerung der Abbildungsqualität bei *in-situ*-REM-Experimenten minimieren.

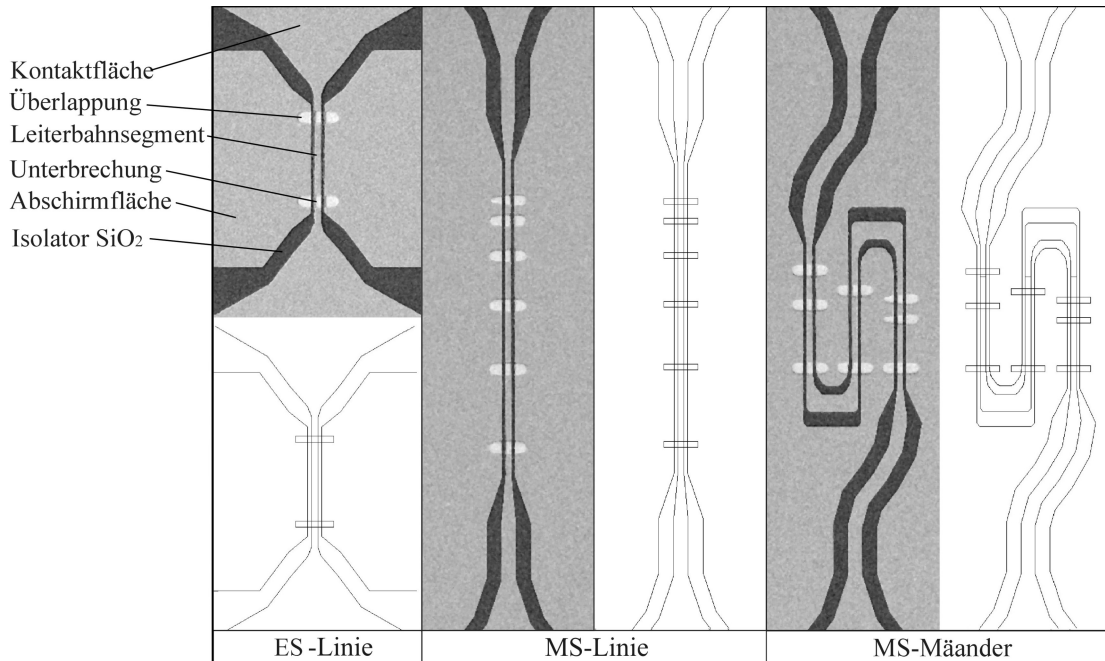


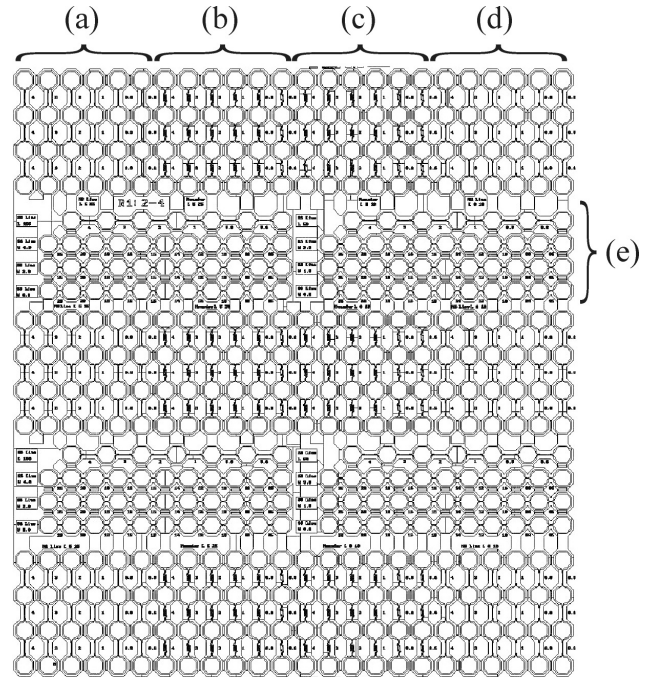
Abb. 8.2: Darstellung der unterschiedlichen Typen von Blech-Strukturen (REM/SE-Abbildung und Konstruktionszeichnung).

Innerhalb eines Retikels (entspricht dem späteren Testchip) sind die jeweiligen Strukturtypen in einer Reihenschaltung zu je drei (MS-Strukturen) bzw. sechs oder zehn (ES-Strukturen) gruppiert (Abb. 8.3). Zusätzlich sind beide MS-Strukturtypen in Blöcke variierender Leiterbahnbreite (Segmentbreite) untergliedert. Um die Ausbeute zu erhöhen, wiederholen sich diese Blöcke und Gruppierungen innerhalb eines Retikels. Jedes Einzelsegment ist für jede Leiterbahnbreite mindestens zweifach und für jede MS-Struktur mindestens neunfach ausgeführt. Die Variation des Abstandes zur umgebenden Metallisierung sowie die Variation des Abstandes zwischen den Segmenten (Leiterbahnunterbrechung) erfolgt für jedes Retikel individuell, woraus sich vier Modifikationen ergeben, die innerhalb der Maske in Viererblöcken angeordnet sind. Neben den *Blech*-Struktur-Retikeln befinden sich noch Retikel zur Herstellung der von Kötter [55] beschriebenen und eingesetzten EM-NIST-Strukturen auf den Masken. Des Weiteren sind Testfelder für die Lithographie, das CMP sowie für nasschemische Ätzungen vorhanden. Die Segmentierung der Leiterbahn (Erzeugung der Unterbrechung) wird mit einer zweiten Maske durchgeführt. Mit Hilfe von speziellen Markierungen ist eine Positionierung der zweiten Lithographiemaske über den mit der ersten Maske erzeugten Strukturen mit einer Genauigkeit bis zu 1 µm möglich. Ein Versatz in Querrichtung zur Leiterbahn ist kritisch und muss durch eine geeignete Maskengestaltung ausgeglichen werden. Aus diesem Grund überlappen die Unterbrechungen die jeweilige Leiterbahn beiderseits um bis zu 2 µm (vgl. Abb. 8.2).

Die Lithographie wurde mit Kontaktbelichtung (ca. $0,5 \cdot 10^4$ Pa) unter Verwendung eines Positivlackes (AZ5214E (FSG21), Fa. Clariant) durchgeführt¹. Nach dem Aufschleudern des Fotolackes (Dicke 0,8 µm) wurde dieser bei 120 °C an Luft gehärtet, anschließend belichtet (i-Line: 365 nm) und entwickelt.

¹in Zusammenarbeit mit Herrn A. Jahn (IHM, TU Dresden)

Abb. 8.3: Übersicht über ein Retikel der ersten Maske für die Herstellung von Blech-Strukturen. Gleiche Strukturtypen mit variierender Leiterbahnbreite sind in Blöcken (a-e) gemäß Tab. 8.1 zusammengefasst: (a) MS-Linien mit Anordnung (1); (b) MS-Mäander mit Anordnung (1); (c) MS-Mäander mit Anordnung (2); (d) MS-Linien mit Anordnung (2); (e) ES-Strukturen.



8.1.3 Auswahl und Charakterisierung des Unterlagematerials

Entscheidend für die Funktion einer *Blech*-Struktur ist die Wahl des Unterlagematerials (Abschnitt 3.2.9). Im Fall der Cu(Ag)-Schichten bieten sich Ta-basierte Unterlagesysteme an, da einerseits eine Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungen besteht und andererseits die Barrierewirkung bezüglich der Diffusion von Cu in das SiO_2 und Si gewährleistet ist. Wie Inberg et al. [353] nachweisen konnten, kann ohne Barriere auch Silber in das umgebende Dielektrikum diffundieren, allerdings mit geringerer Rate. Dünne Ta-Schichten sollten auch bezüglich Silber eine Barrierewirkung besitzen, da Ag und Ta vollständig unmischbar sind [208].

Als Unterlagesystem für Cu(Ag)-*Blech*-Strukturen wurden zwei Basissysteme entwickelt, die in Abb. 8.4 dargestellt sind.

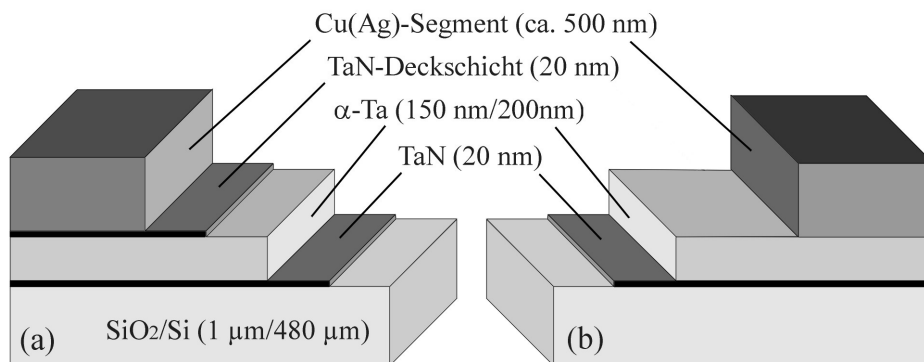


Abb. 8.4: Schematische Darstellung der entwickelten Schichtsysteme mit (a) TaN/ α -Ta/TaN- und (b) TaN/ α -Ta-Barriersystem.

Die TaN-Deckschicht im Unterlagesystem TaN/Ta/TaN (Abb. 8.4a) soll einerseits das α -Ta vor einer Oxidation durch Restsauerstoff im HV während *in-situ*-Elektromigrationsexperimenten unter erhöhter Temperatur schützen, andererseits aber auch eine Aufspreizung der elektrischen Feldlinien (Verringerung des Stromaufstaus) beim Übergang des Stromes von der Unterlage in das Segment erzielen. Die α -Phase wurde gewählt, da diese unter allen Ta-Phasen den geringsten spezifischen Widerstand mit ca. $31 \mu\Omega\text{cm}$ besitzt.

Yeh et al. [73] wiesen nach, dass der Übergangswiderstand zwischen der Unterlage und dem Segment eine entscheidende Rolle für die Stromdichte im Kantenbereich des Segmentes spielt. Andererseits führt ein höherer Widerstand aber auch zu einer stärkeren *Joule*'schen Erwärmung. Im Gegensatz dazu ist beim TaN/Ta-System (Abb. 8.4b) auf Grund des geringeren elektrischen Widerstandes von α -Ta gegenüber TaN der Stromeintrittspunkt stärker fokussiert aber die *Joule*'sche Erwärmung verringert. Zum Verständnis des elektrischen Feldes im Eintrittsgebiet wurde mit FEM-Rechnung² die Stromdichteverteilung in einer *Blech*-Struktur mit TaN/Ta/TaN-Unterlage ermittelt (Abb. 8.5).

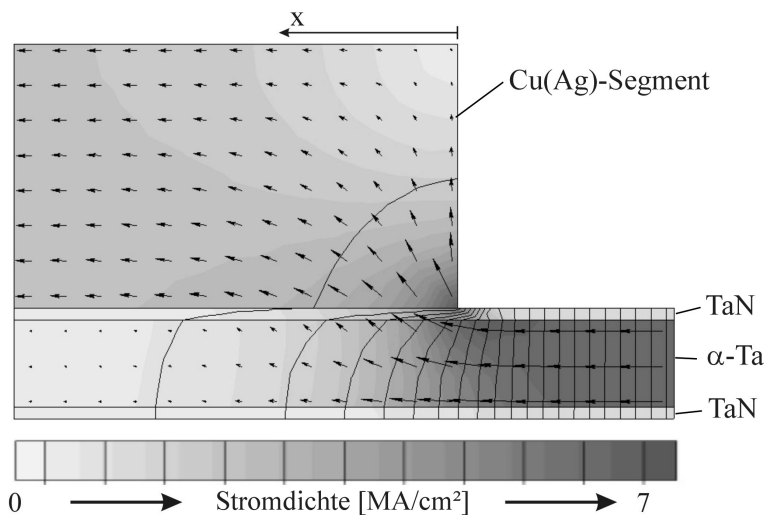


Abb. 8.5: FEM-Simulation der elektrischen Stromdichteverteilung (Vektoren und Graustufen) sowie des Potentialfeldes (Linien) in einer Blech-Struktur mit TaN/Ta/TaN-Unterlage bei einer Stromdichte von ca. $2 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$ im Leiterbahnsegment.

Da die FEM-Simulation ein vereinfachtes zweidimensionales Modell eines dreidimensionalen Problems darstellt, sind alle nachfolgenden Ergebnisse aus FEM-Rechnungen nur qualitativ zu interpretieren. Seitenwandeffekte, Größeneffekte des Widerstandes sowie dessen Temperaturkoeffizienten, Wärmeleitfähigkeiten und Wärmeabgabe sowie die zugehörigen Wärmeübergangskoeffizienten wurden nicht berücksichtigt bzw. sind nicht hinreichend bekannt. Abbildung 8.5 verdeutlicht, dass im Bereich der Kanten auf Grund der hochohmigen TaN-Deckschicht eine Aufspreizung der Feldlinien erreicht wird. Dennoch ist im Kantenbereich des Cu(Ag)-Segmentes die Stromdichte gegenüber dem Segmentinneren erhöht. Innerhalb der Unterlage findet der Stromfluss nahezu vollständig im α -Ta statt. Die Erhöhung der Stromdichte im Kantenbereich führt zu einer verstärkten *Joule*'schen Erwärmung. Aus der mit FEM berechneten elektrischen Feldstärkeverteilung kann der lokale Leistungsumsatz abgeschätzt werden (Abb. 8.6). Hierbei zeigt sich, dass im Vergleich mit dem α -Ta und dem Cu(Ag)-Segment ein hoher Leistungsumsatz in der TaN-Schicht auftritt. Wird diese Deckschicht nicht aufgebracht, kann eine signifikante Verringerung dieser thermischen Belastung und damit der Gefahr von Thermomigrationseffekten erzielt werden. Allerdings führt dies wiederum zu der bereits diskutierten Erhöhung der Stromdichte an der Segmentkante.

² siehe Anhang

Abb. 8.6: Bestimmung des elektrischen Leistungsumsatzes (Graustufen) mit FEM in einer Blech-Struktur mit TaN/Ta/TaN-Unterlage, basierend auf den Ergebnissen aus Abb. 8.5. Zusätzlich sind das Potentialfeld (Linien) und die Stromdichtevektoren eingezeichnet.

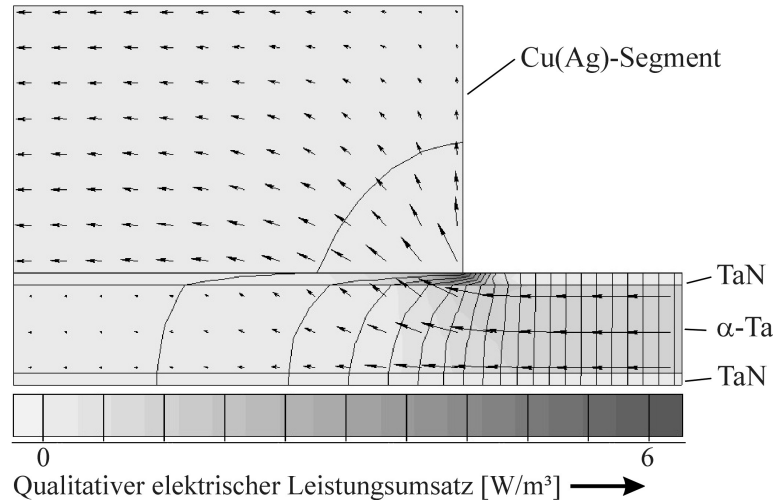


Abbildung 8.7 stellt diese Sachverhalte dar, wobei sowohl die Stromdichte (a) als auch der elektrische Leistungsumsatz (b) in Abhängigkeit vom Abstand von der Kante und dem spezifischen Widerstand der Deckschicht (ρ_X) dargestellt sind. Das System TaN/Ta/TaN stellt den Fall $\frac{\rho_X}{\rho_{Ta}} \approx 8$ und das System TaN/Ta den Fall $\frac{\rho_X}{\rho_{Ta}} = 1$ dar. Bei Blech-Strukturen mit dem Unterlagesystem TaN/Ta/TaN ist folglich eher mit thermischen Einflüssen zu rechnen, während beim System TaN/Ta Effekte auf Grund der Verdichtung der elektrischen Feldlinien im Kantenbereich auftreten können. Die lokale Erwärmung im Kantenbereich führt nicht nur zu Temperaturgradienten, sondern auch zu einer lokalen Entwicklung von thermischen Spannungen.

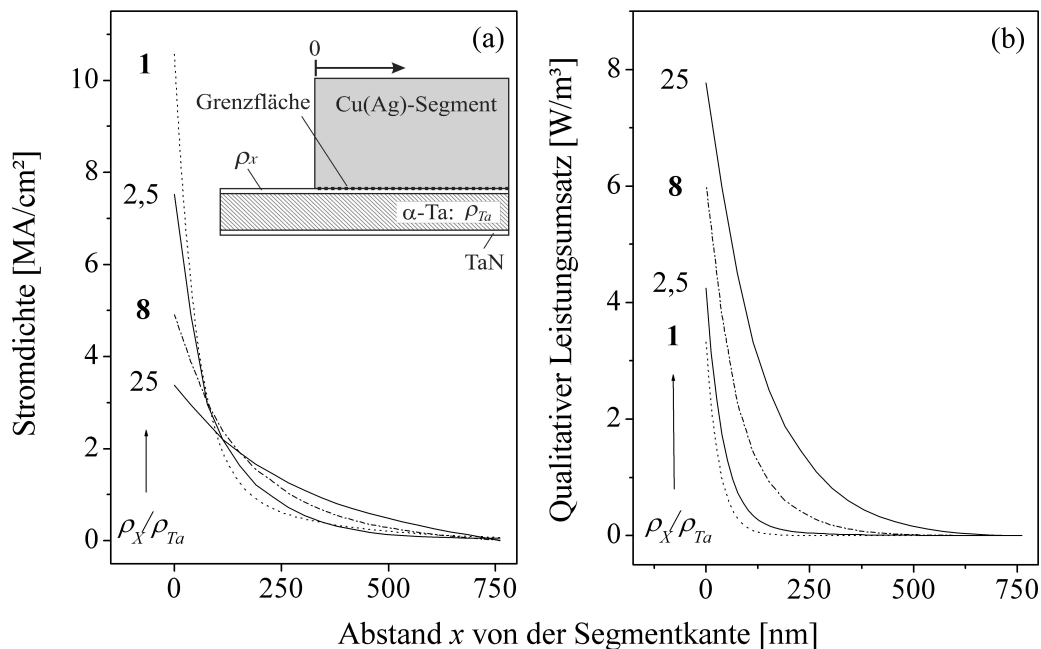


Abb. 8.7: Elektrische Stromdichte (a) und elektrischer Leistungsumsatz (b) in der Grenzfläche zwischen Leiterbahnsegment und Unterlagesystem in Abhängigkeit vom spezifischen Widerstand der Deckschicht ρ_X und vom Abstand von der Segmentkante.

Die Herstellung von α -Ta ist auf einer TaN-Unterlage mit erhöhtem Stickstoffgehalt möglich (Abb. 8.8). Für diesen Effekt können geänderte Oberflächeneigenschaften (z.B. die Grenzflächenenergie) und eine durch den Stickstoffeinbau induzierte Änderung der mechanischen Schichtspannung die Ursache sein. Um möglichst reines α -Ta zu erhalten, wurden entsprechende Voruntersuchungen mit TaN-Unterlagen mit variierendem Stickstoffgehalt durchgeführt. Abbildung 8.8 zeigt, dass im Röntgendiffraktogramm bei einer Zusammensetzung dieser Unterlage von 20 at% N und 80 at% Ta, die α -Phase bereits nachweisbar ist. Es werden aber auch Anteile der hochohmigen β -Phase bei der XRD gemessen. Durch Erhöhung des Stickstoffgehaltes auf 33 at% kann die Ausbildung der β -Phase weitgehend unterdrückt und somit eine α -Ta-Schicht erhalten werden.

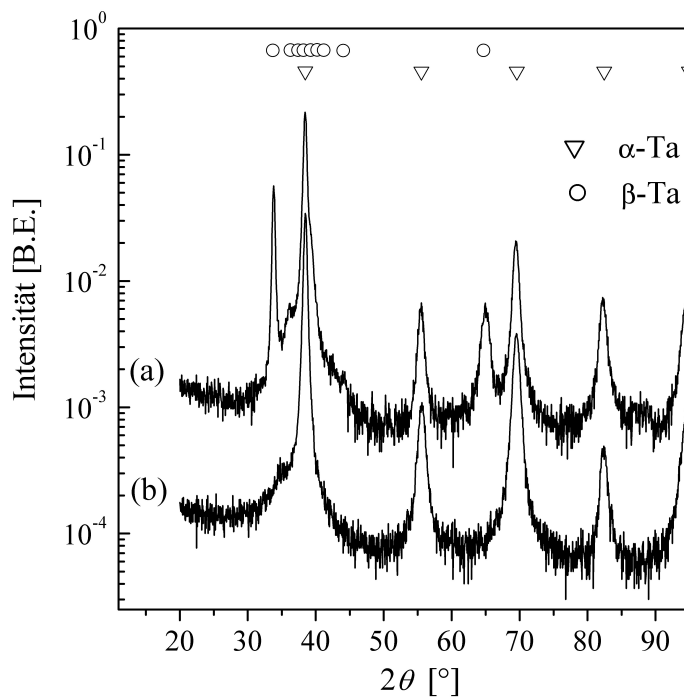


Abb. 8.8: GA-XRD-Messungen an TaN(20 nm)/Ta(150 nm) Proben mit variierendem Stickstoffgehalt in der TaN-Schicht: (a) 20 at% N und 80 at% Ta, (b) 33 at% N und 67 at% Ta. Bei einem Stickstoffgehalt von 33 at% kann fast ausschließlich die α -Phase von Ta nachgewiesen werden.

Die TaN-Unterlage liegt bei 33 at% N im kfz-Kristallsystem (Steinsalzstruktur) vor (Abb. 8.9). Da die Proben sowohl im Rahmen der Belastungsexperimente als auch während des Herstellungsprozesses wiederholt Temperatureinflüssen ausgesetzt sind, ist die thermische Stabilität der Unterlage von großer Bedeutung. Die Untersuchungen dazu erfolgten am TaN/Ta/TaN-Schichtsystem (Abb. 8.10). Im Ausgangszustand sind die vorhandene α -Ta- sowie die kfz-TaN-Phase eindeutig zu detektieren und im Diffraktogramm voneinander zu trennen. Ab einer Wärmebehandlung von 450 °C/2h treten andere Intensitätsanteile auf (z.B. bei ca. $2\theta = 36,5^\circ$), die sich einer Ta₂N-Phase zuordnen lassen. Durch thermische Aktivierung kann der in der TaN-Schicht vorhandene überstöchiometrische Stickstoff in das stickstofffreie α -Ta eindiffundieren und unter Bildung der Ta₂N-Phase gebunden werden. Um dies zu bestätigen, wurde an den getemperten Proben mit GD-OES die Verteilung von Stickstoff in Abhängigkeit von der vorangegangenen Wärmebehandlung untersucht (Abb. 8.11). Im GD-OES-Tiefenprofil ist die Dreifachstufung des Systems an der Stickstoffverteilung deutlich zu erkennen. Beginnend bei 450 °C/2h und signifikant bei 500 °C/2h steigt der Stickstoffgehalt im α -Ta an.

Abb. 8.9: GA-XRD-Messung an einer 20 nm dicken TaN-Schicht mit einer Zusammensetzung von 33 at% N und 67 at% Ta. Die Existenz der kfz-TaN-Phase ist eindeutig nachweisbar.

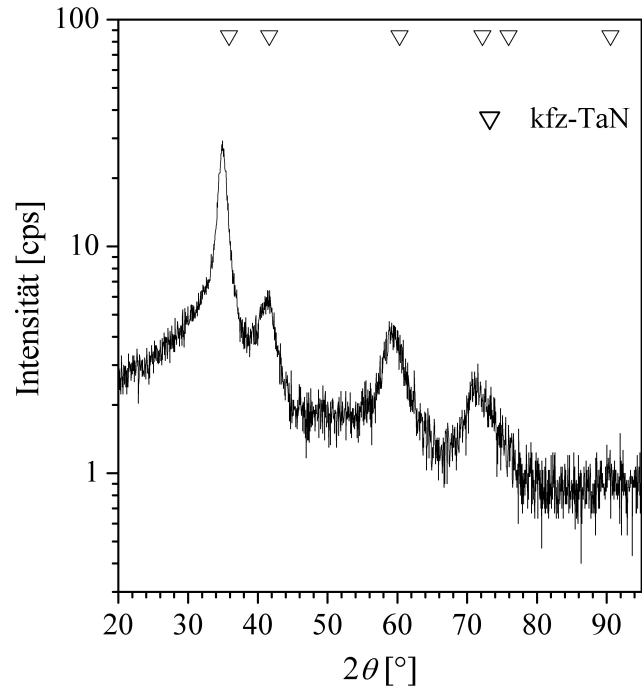
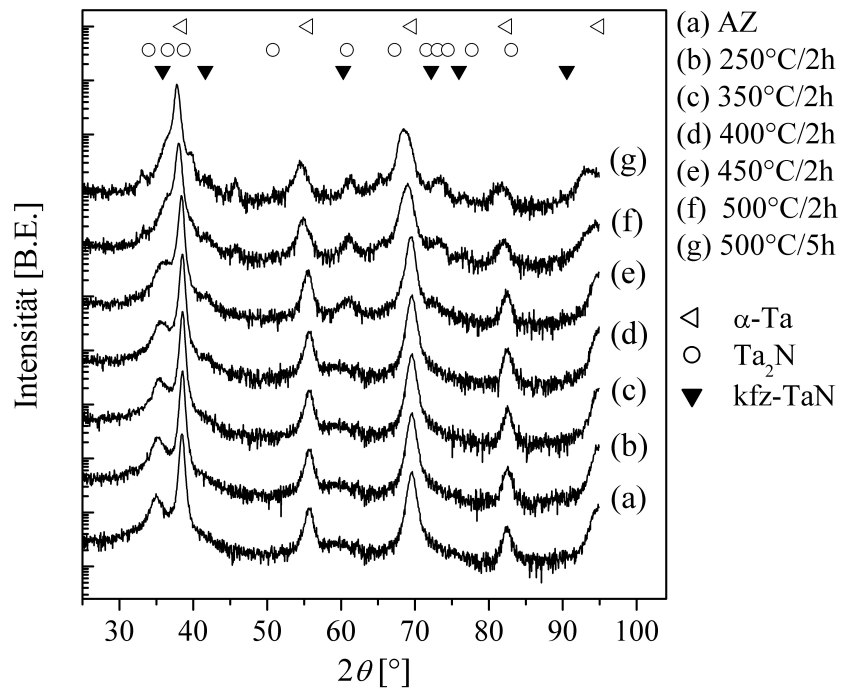


Abb. 8.10: GA-XRD-Messungen eines TaN/Ta/TaN-Schichtsystems in Abhängigkeit der vorangegangenen Wärmebehandlung. Ab 450°C treten neue Intensitätsanteile im Diffraktogramm auf, die mit der Bildung einer Ta₂N-Phase in Verbindung gebracht werden können.



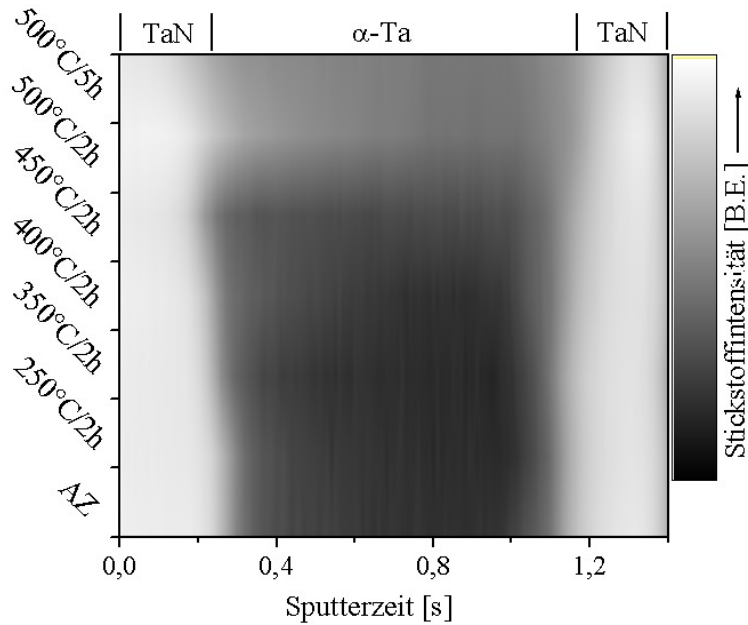


Abb. 8.11: Bestimmung der Stickstoffverteilung mit GD-OES. Die Diffusion von Stickstoff in das α -Ta-Gebiet bei Temperbedingungen von $\geq 450^\circ\text{C}/2\text{h}$ kann eindeutig belegt werden.

Die Bildung einer hochohmigen Ta_2N -Phase wirkt sich negativ auf das elektrische Widerstandsverhalten aus. Aus diesem Grund wurden an den Proben die spezifischen elektrischen Widerstände bestimmt (Abb. 8.12).

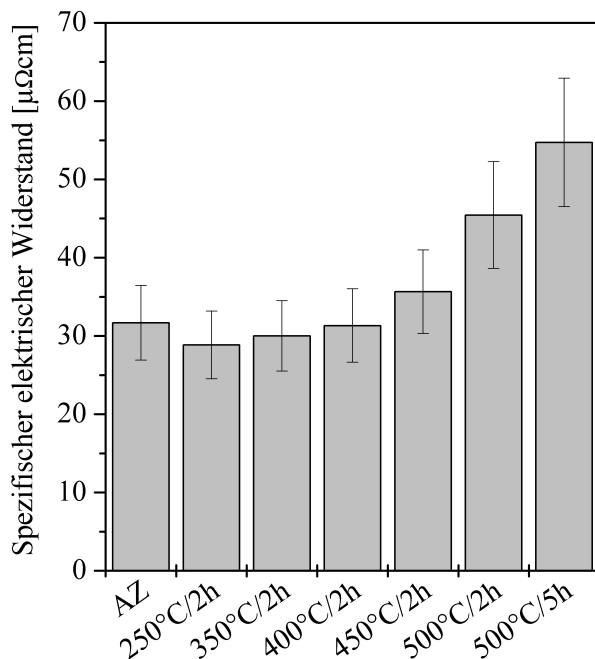


Abb. 8.12: Spezifischer elektrischer Widerstand der TaN/Ta/TaN-Unterlage in Abhängigkeit von den Temperbedingungen. Der Widerstand erhöht sich nachweislich durch die Bildung von Ta_2N im α -Ta bei erhöhten Temperaturen ($\geq 450^\circ\text{C}$).

In Übereinstimmung mit den bisherigen Untersuchungsergebnissen ist der elektrische Widerstand ab 450°C gegenüber dem Ausgangszustand erhöht. Signifikant ist die Erhöhung für Temperbedingungen von $500^\circ\text{C}/2\text{h}$ und $500^\circ\text{C}/5\text{h}$.

8.1.4 Grabenherstellung und -füllung

Nach der Erzeugung der Lackstrukturen auf den Si-Substraten mit der ersten Lithographiemaske können die Grabenstrukturen für den *damascene*-Prozess im Substrat geätzt werden. Das Ätzen der Gräben erfolgt mit einem RIE-Prozess³ (Reaktivgas: SF₆) [305]. Anschließend werden das Unterlagesystem und die Kupferkeimschicht (Dicke: 100 nm) aufgebracht. Das derartig präparierte Substrat bildet die Grundlage für die nachfolgende Cu(Ag)-Abscheidung. In Abb. 8.13 ist die strukturierte Substratoberfläche mit aufgebrachtem TaN/Ta/TaN/Cu-Schichtsystem dargestellt. Bei der Erzeugung von Gräben sind die Grabentiefe und die Flankenwinkel α_F von Bedeutung. Die Tiefe der Gräben betrug 500 nm bis 600 nm, wobei infolge der begrenzten Homogenität des RIE-Prozesses die größten Tiefen im Zentrum und die geringsten Tiefen am Rande der Substratscheibe vorlagen. Die erreichten Flankenwinkel der Gräben betragen etwa 80° (Abb. 8.14). Diese zur Oberfläche geöffneten Gräben sind von Vorteil für eine porenfreie Grabenfüllung bei der elektrochemischen Cu(Ag)-Beschichtung. Anhand der FIB-präparierten Querschnitte können die Konformität des Unterlagesystems und der Kupferkeimschicht innerhalb des Grabens qualitativ beurteilt werden. Während an den Flanken äußerst homogene Schichtdicken erzielt werden, existiert eine Dickenvariation innerhalb des Grabenbodens.

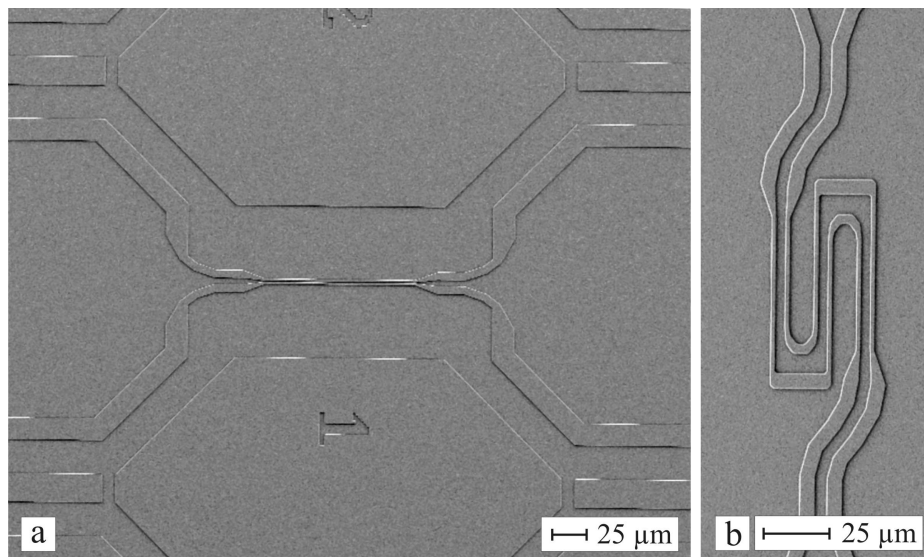


Abb. 8.13: REM/SE-Abbildung der Substratoberfläche nach dem Ätzen der Gräben mit aufgebrachtener Unterlage und Kupferkeimschicht: (a) MS-Linienstruktur, (b) MS-Mäander.

Hierbei liegt die größte Schichtdicke im Zentrum des Bodens und auf Grund von Abschattungseffekten die geringste Schichtdicke an den unteren Kanten vor. Die Variation der Schichtdicke im Grabenboden beträgt in Abhängigkeit von der Grabenbreite ca. $\pm 5\%$ bis $\pm 15\%$, ausgehend vom mittleren Schichtdickenwert. Die Inhomogenität steigt mit zunehmender Grabenbreite. Wie in Abschnitt 6.4 beschrieben, ist das porenfreie Füllen von Grabenstrukturen mit Cu(Ag) möglich. Eine derartige porenfreie Grabenfüllung nach der Abscheidung zeigt Abb. 8.15, wobei die Grabenbreite 1 µm beträgt. Das überstehende Material ist im nachfolgenden Polierprozess (CMP) abzutragen. Vor dem CMP wurde das Gefüge bei 400 °C für 2 h getempert.

³ in Zusammenarbeit mit dem IHM (TU Dresden)

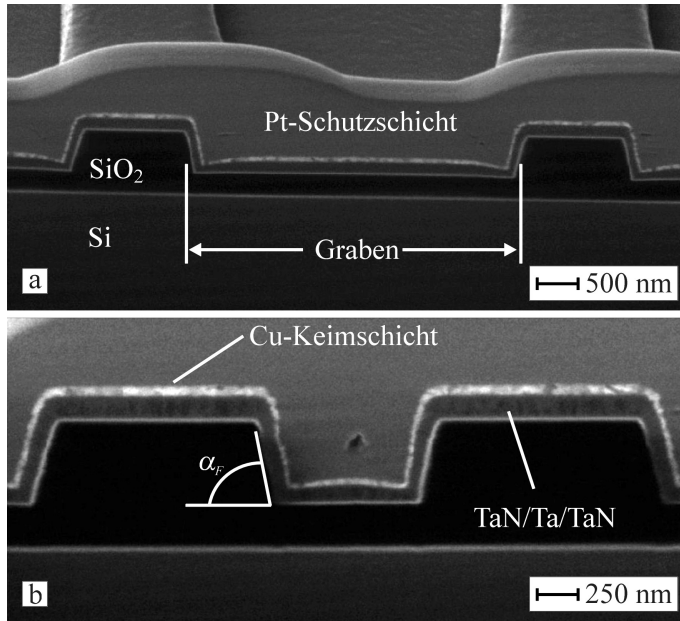


Abb. 8.14: Querschnitte (FIB/IE) von Gräben gefüllt mit einem TaN/Ta/TaN/Cu-Schichtsystem: (a) 4 µm und (b) 1 µm Breite.

Diese Temperatur wurde gewählt, weil hierbei eine vollständige Gefügeentwicklung (Abschnitt 6.1.4) erfolgt, aber noch keine Diffusion von Stickstoff aus dem TaN in das α -Ta auftritt (Abschnitt 8.1.3). Die Wärmebehandlung vor dem CMP minimiert das Risiko der Ausbildung von Poren durch Materialverdichtung, da Atome aus dem überstehenden Material in das Grabengebiet eindiffundieren können. Wie in Abschnitt 6.4 auf Seite 83 nachgewiesen wurde, können nach der Abscheidung vorhandene Poren durch eine Wärmebehandlung geschlossen werden.

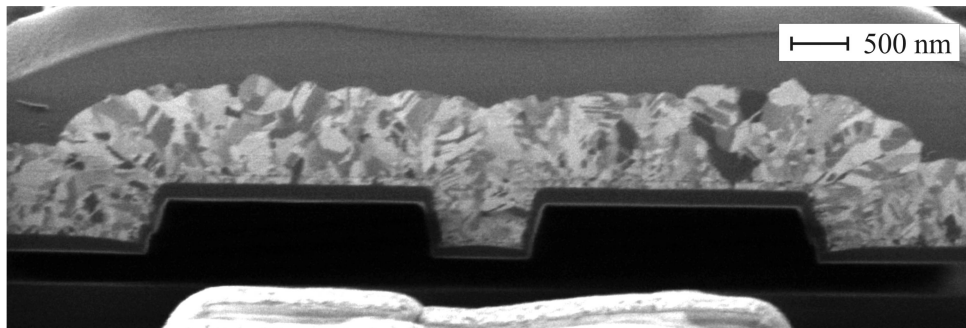


Abb. 8.15: Mit Cu(Ag) gefüllte Grabenstruktur nach der Abscheidung.

8.1.5 Chemisch-mechanisches Polieren (CMP)

Um nach der Füllung der Gräben das überschüssige Cu(Ag) sowie teilweise das Unterlagematerial, z.B. über den SiO₂-Stegen, zu entfernen, wurde das chemisch-mechanische Polieren (CMP) eingesetzt [354]. Das Polieren⁴ erfolgte am ganzen Wafer in zwei Prozessschritten, wobei zuerst eine Cu-Politur mit LEVASIL 50CK-CU (Fa. H.C. Starck GmbH) und anschließend eine Ta-Politur mit LEVASIL 100CK-/20%-TA (Fa. H.C. Starck GmbH) durchgeführt wurde. Nach dem CMP ist die Oberfläche eben und Cu(Ag) liegt einzig in den Gräben vor.

⁴ in Zusammenarbeit mit Herrn D. Zeidler (IHM, TU Dresden)

Abbildung 8.16 stellt das Ergebnis nach einem Cu-Polierschritt dar. Eine homogene Politur ist die Voraussetzung für eine definierte Geometrie der Leiterbahn. Nach dem CMP muss die Probe gereinigt werden, um anhaftende Rückstände der Polierlösung restlos zu entfernen. Das Reinigen erfolgte mechanisch mit einem speziellen Bürstensystem, welches die Oberfläche nicht schädigt.

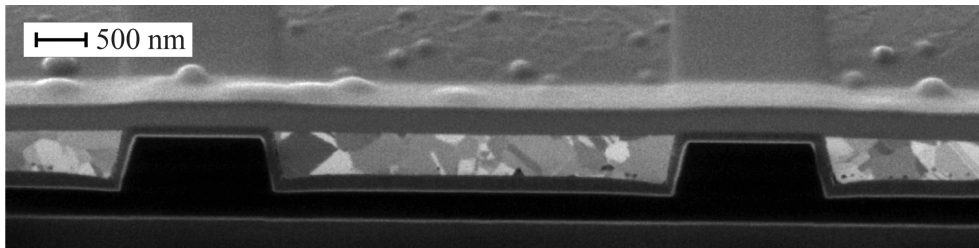


Abb. 8.16: Querschnitt eines Grabens mit Cu(Ag)-Füllung nach der Cu-Politur

Inhomogenitäten im Abtragungsverhalten treten hauptsächlich an den Rändern der Substratscheiben auf. Der CMP-Prozess ist als ein äußerst kritischer Prozess anzusehen, da durch ungünstige Parameter die gesamte Probe unbrauchbar gemacht werden kann. Zu optimierende Parameter sind neben der Polierzeit der Anpressdruck und der Rückseitendruck (wichtig für die Homogenität über dem Scheibendurchmesser). Unzureichend optimierte Parameter führen zu Schädigungen, wie sie in Abb. 8.17 dargestellt sind. Neben dem Auspolieren von Material (Abb. 8.17a) können auch Inhomogenitäten in der Politur der Barriere auf den SiO_2 -Stegen auftreten (Abb. 8.17b). Um das Auspolieren zu minimieren sowie die Endpunktbestimmung zu verbessern, wurden beim Maskenentwurf zwischen die einzelnen Strukturen zahlreiche SiO_2 -Stützflächen eingebracht (Abb. 8.17a: Flächen mit Nummerierung).

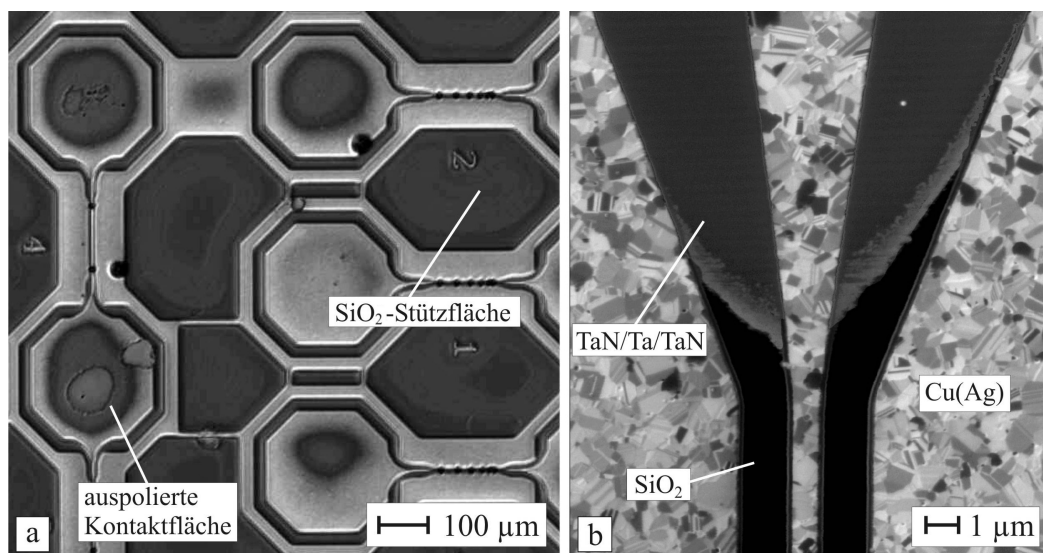


Abb. 8.17: Schädigung der Strukturen durch nicht optimierte CMP-Parameter: (a) Auspolieren der Kontaktflächen, (b) mechanisches Polieren von Ta und TaN durch die Cu-Politur auf schmalen SiO_2 -Stegen.

Durch einen zu hohen Anpressdruck wird auf schmalen Stegen das Ta-basierte Unterlagesystem bereits im Cu-Polierschritt mechanisch entfernt, während es auf breiteren Stegen, wie z.B. den Kontaktflächen, verbleibt. Das Entfernen des Unterlagesystems von den Stegen ist erforderlich, um die Teststrukturen von ihrer Umgebung elektrisch zu entkoppeln.

8.1.6 Segmentierung der Leiterbahnen

Bei der Segmentierung der Leiterbahnen werden gezielt einzelne Bestandteile des Cu(Ag)-Materials entfernt, um Cu(Ag)-Segmente unterschiedlicher Länge zu erzeugen. Da die geometrische Änderung (Kantenversatz) unter Stromfluss der zu messende Parameter bei den *Blech*-Experimenten ist, sind hinreichend definierte Segmentkanten notwendig. Des Weiteren sollte die Leiterbahnunterbrechung möglichst maßhaltig erfolgen, um den elektrischen Gesamtwiderstand und damit die *Joule*-sche Erwärmung gering zu halten. Für die Segmentierung von Cu(Ag)-Leiterbahnen wurden zwei prinzipielle Prozessstrategien entwickelt:

1. *Abscheidung von Fotolackstegen (mit Maske 2) auf die Kupferkeimschicht oder auf die Barrierschicht vor der Cu(Ag)-Abscheidung*

Da der elektrisch isolierende Fotolack bei der elektrochemischen Abscheidung nicht beschichtet wird, fungiert dieser als Abstandshalter (ähnlich dem LIGA-Verfahren [355]). Nach dem CMP wird der Lack aus den Leiterbahnen herausgelöst, um die Segmentierung zu vollenden. Dieses Verfahren ermöglicht gerade Segmentkanten und maßhaltige Leiterbahnunterbrechungen. Bei direkter Aufbringung des Fotolackes auf die Kupferkeimschicht muss nachträglich Kupfer in den Bereichen der Leiterbahnunterbrechung entfernt werden (z.B. nasschemisch). Allerdings sind u.a. das Verhalten des Lackes während des CMP-Prozesses und auch die Qualität des Schichtwachstums an der Lackkante Unsicherheitsfaktoren. Des Weiteren sind der Einfluss einer Lackbeschichtung (z.B. auf Haftung und Schichtwachstum) auf Grund von Rückständen oder der Vakuumunterbrechung auf die Kupferkeimschicht oder Barriere nicht bekannt.

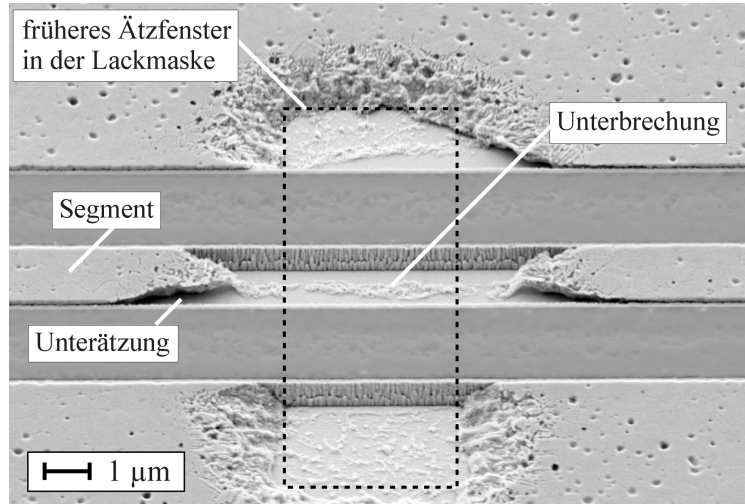
2. *Gezielte nasschemische Ätzung (mit Maske 2) nach dem CMP*

Durch Ätzfenster, die lithographisch mit Maske 2 aufgebracht werden, kann eine gezielte nasschemische Ätzung der Leiterbahn erfolgen. Mit einer solchen Ätzung sind allerdings typische Charakteristika wie Unterätzungen, schräge Kanten und gefügeabhängiger Materialabtrag verbunden.

Nach Abwägung der Vor- und Nachteile beider Strategien wurde für die Segmentierung die nasschemische Ätzung gewählt. Vor jeder Ätzung wird der Fotolack bei 120 °C an Luft getempert, um diesen zu stabilisieren (z.B. durch Entfernung von eingelagertem Wasser). Für das Ätzen von Kupfer und Kupferlegierungen stehen zahlreiche Ätzlösungen zur Verfügung. Viele enthalten jedoch auch Fremdmetalle wie Chrom und Eisen [356]. Da eine restlose Entfernung dieser Fremdstoffe nach dem Ätzen nicht garantiert werden kann, wurde auf derartige Lösungen verzichtet.

In der Mikroelektronik wird für das Rückätzen von Kupfer u.a. Ammoniumperoxodisulfatlösung (APS, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$) eingesetzt. Aus diesem Grund wurde ein APS (1 %)-Ätzer für die ersten Segmentierungsversuche verwendet. Die entstandenen Segmente wiesen allerdings ausgeprägte Unterätzungen auf (Abb. 8.18), was eine Verwendung der Strukturen nicht zuließ.

Abb. 8.18: Unterätzung der Segmentkante bei Verwendung von APS (1 %).



Die Ätzung mit APS weist deutlich anormale Abweichungen im Abtragungsverhalten im Vergleich mit den typischen nasschemischen Ätzcharakteristika auf (Abb. 8.19). Die Ätzraten sind im Bereich der Grenzflächen zur Barrierschicht deutlich erhöht und umso größer, je kleiner die Grabenbreite ist. Diese Sachverhalte stehen in Widerspruch zu einer durch den Stoffan- bzw. Stoffabtransport bestimmten Reaktionskinetik. Eine mögliche Erklärung für dieses Verhalten ist die Einbeziehung eines zweiten Ätzregimes. Das unedlere TaN bzw. Ta an der Oberfläche der Barriere und das edlere Cu(Ag) bilden zusammen mit der Ätzlösung (Elektrolyt) ein elektrochemisches Element, was zu einer elektrochemischen Korrosion führt.

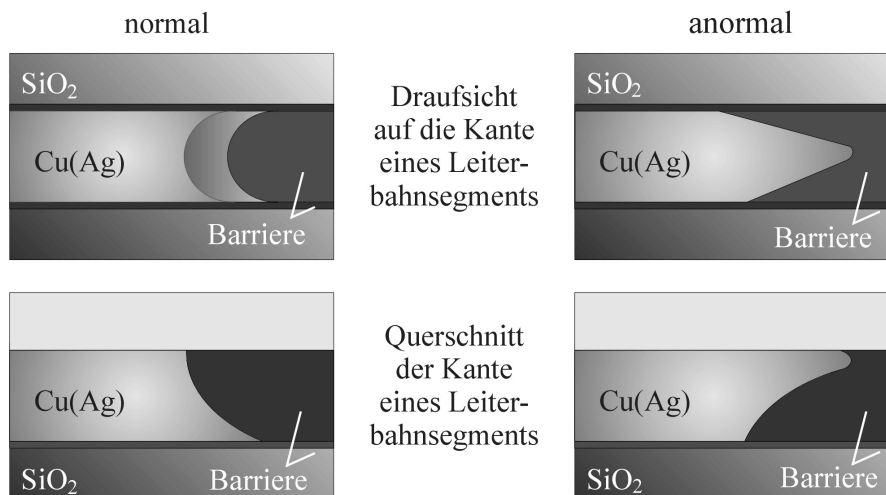


Abb. 8.19: Schematische Darstellung der Kantenqualität in Abhängigkeit von der dominierenden Ätzcharakteristik. Die anormale Ätzung scheint mit einer elektrochemischen Korrosion in Zusammenhang zu stehen.

Neben dieser Korrosion lassen sich des Weiteren bei APS-geätzten Strukturen deutliche Ätzrückstände an der Oberfläche nachweisen (Schwefel mit REM/EDX). Um die Ätzcharakteristik und damit die Kantenqualität zu verbessern, wurden verschiedene Kupferätzter untersucht. Tabelle 8.2 gibt einen Überblick über diese Experimente.

Tab. 8.2: Übersicht über die zur Segmentierung der Blech-Struktur-Leiterbahnen getesteten chemischen Ätzlösungen. Die Verdünnung der Ätzer erfolgte mit destilliertem H_2O .

Ätzlösung	Ätzdauer	Ätzlösung	Ätzdauer
APS (1 %)	≈ 5 min	HNO_3 (10 %)	≈ 2 min
APS (5 %)	≈ 45 s	EDTA aus Na-Salz (1 g/28 ml)	> 30 min
NH_3 (10 %)	> 30 min	EDTA aus Na-Salz + H_2O_2 (1 %)	≈ 10 min
NH_3 (10 %) + H_2O_2 (1 %)	3 s bis 30 s	EDTA aus Na-Salz + HNO_3 (10 %)	≈ 15 min
NH_3 (10 %) + H_2O_2 (0,5 %)	3 s bis 10 s	Ingopur 417 (100 %)	> 30 min
NH_3 (20 %) + H_2O_2 (0,5 %)	2 s bis 10 s		

Die Ätzzeiten beziehen sich auf die Zeit für eine vollständige Unterbrechung der Leiterbahn und wurden lichtmikroskopisch ermittelt. Die beste Kantenqualität wurde mit einer wässrigen Lösung aus NH_3 (10 % bis 20 %) + H_2O_2 (0,5 bis 1 %) erzielt. Dieser Ätzer entfernt allerdings einzig Kupfer, so dass im Bereich der Unterbrechungen noch Silber (zumeist agglomeriert) mit REM/EDX nachgewiesen werden kann. Die erreichbaren Kantenqualitäten waren bei *Blech*-Strukturen mit TaN/Ta/TaN-Unterlagesystem deutlich besser als beim TaN/Ta-System (Abb. 8.20). Um bei diesem System eine hinreichende Kantenqualität zu erzielen, muss die Ätzung mit höheren NH_3 -Gehalten (ca. 20 %) erfolgen als bei der TaN/Ta/TaN-Barriere.

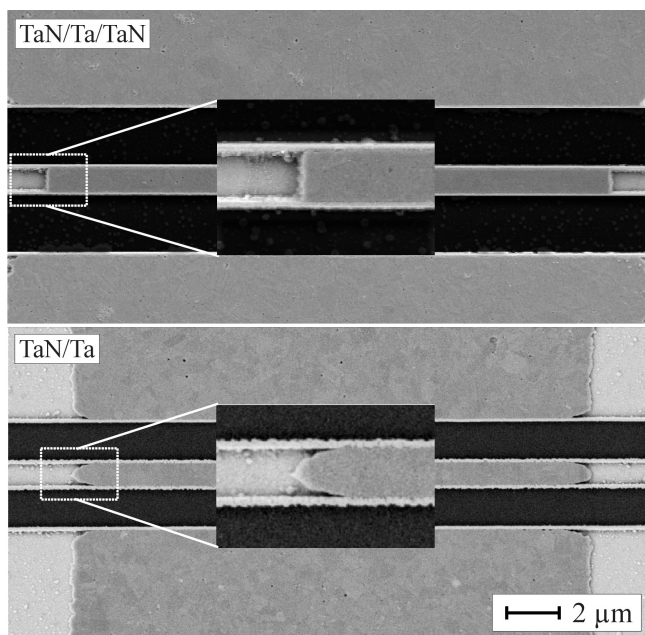


Abb. 8.20: Qualität der Segmentkanten bei Ätzung mit $NH_3 + H_2O_2$ in Abhängigkeit des Unterlagesystems.

Prinzipiell treten auch bei dieser Ätzlösung ähnliche anormale Ätzeffekte wie bei Verwendung von APS auf. Allerdings führt die hohe Ätzrate dazu, dass der korrosive Materialabtrag an Bedeutung verliert. An die hohen Ätzraten sind geringe Ätzzeiten von nur ca. 2 s bis 10 s gebunden. Diese sind hinsichtlich der Prozesssicherheit problematisch. Aus diesem Grund wurden die Retikel nach Aufbringen der Lackmaske (Maske 2) vereinzelt und jeweils einzeln geätzt.

8.1.7 Elektrische Kontaktierung der Teststrukturen

Zur Durchführung von Elektromigrationsversuchen müssen die Proben bzw. Teststrukturen elektrisch kontaktiert werden. Ausgangspunkt der Kontaktierung ist die Einbettung des Chips in ein Gehäuse (CSB02442, Fa. Spectrum Semiconductor Materials Inc.). Um den Testchip sicher im Gehäuse zu fixieren, wurden vier verschiedene Möglichkeiten untersucht:

1. ShinEtsu Wärmeleitpad AK-TC-11 (Fa. Akasa)
2. Wärmeleitpaste AK-450-5G (Fa. Akasa)
3. G3691 Acheso Silberleitlack DAG915 (Fa. Plano)
4. Wärmeleitzement Thermostyx 2000 (Fa. Rolf Müller Thermocoax GmbH)

Elektromigrationsversuche werden zumeist unter erhöhten Temperaturen durchgeführt. Deshalb muss das Koppelmedium nicht nur eine hinreichend feste mechanische Anbindung, sondern auch eine hohe thermische Kopplung zwischen Probe und Gehäuse sicherstellen und dies bei Temperaturen bis ca. 400 °C über Zeiträume von mehreren Tagen. Einzig der Wärmeleitzement Thermostyx 2000 wurde diesen thermomechanischen Anforderungen gerecht. Die eigentliche elektrische Kontaktierung der Kontaktflächen (Bondpads) des Testchips mit den Kontaktflächen des Gehäuses erfolgte über das Drahtbondverfahren (Mikropressschweißverfahren) [355]. Hierbei wurde ein feiner Draht (Mikrodraht), bestehend aus Al(1 at% Si) (Durchmesser ca. 25 µm), mit den jeweiligen Kontaktflächen durch zeitliches Einwirken von Temperatur und Druck in Kombination mit Ultraschall (Ultraschallbonden) im festen Zustand stoffschlüssig verbunden, wobei die Kontaktstellen als Keil (wedge) ausgeformt waren. Die Bondpads der *Blech*-Strukturen besitzen eine symmetrische sechseckige Form, wobei der Abstand der parallelen Seiten 200 µm beträgt, so dass mehrere Bonddrähte auf einer Kontaktfläche platziert werden können. Aus Gründen der Zuverlässigkeit wurde jedes Pad doppelt kontaktiert. Abbildung 8.21 zeigt das verwendete Gehäuse mit gebondetem Testchip sowie die gebondete Kontaktfläche einer Cu(Ag)-*Blech*-Struktur. Die elektrische Kontaktierung des Gehäuses erfolgt über entsprechende Anschlussstifte (Pins).

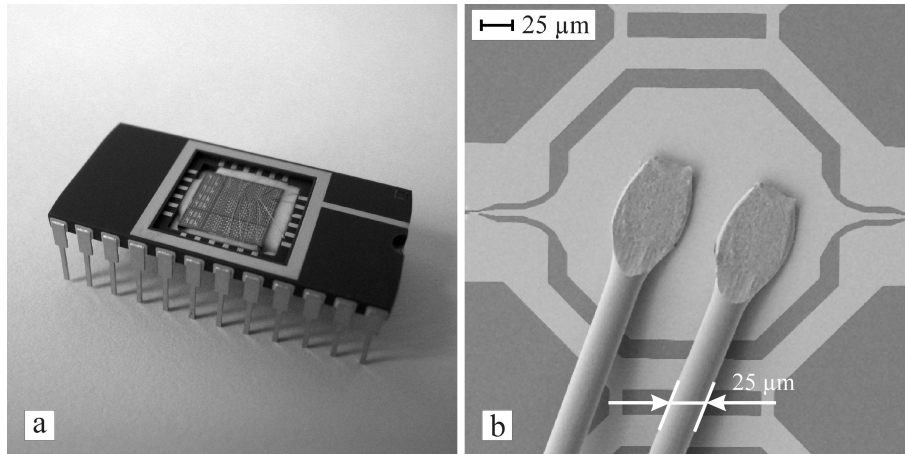


Abb. 8.21: Darstellung des verwendeten Gehäuses mit eingebettetem und gebondetem Testchip (ca. $7,4 \times 7,8 \text{ mm}^2$) (a) sowie (b) einer doppelt gebondeten Kontaktfläche einer Blech-Struktur.

8.2 Experimente an Cu(Ag)-Blech-Strukturen mit TaN/Ta/TaN-Unterlagesystem

8.2.1 Driftexperimente

Die elektrischen Belastungsexperimente an *Blech*-Strukturen mit TaN/Ta/TaN-Unterlagesystem wurden mit Stromdichten von $1,5 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bis $4 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ durchgeführt. Der Silbergehalt lag stets konstant bei 0,8 at%. Dieser Silbergehalt stellt etwa den Mittelwert der im Rahmen der Arbeit untersuchten Gehalte sowie die maximal im Cu-Gitter lösliche Silbermenge dar. Wie in Abschnitt 7.6 auf Seite 122 beschrieben, ändern sich die thermomechanischen Eigenschaften kaum mit dem Silbergehalt (für $c_{\text{Ag}} > 0,1 \text{ at\%}$). Die Untersuchungen erfolgten *in-situ* im REM unter Vakuumbedingungen ($< 10^{-5} \text{ Pa}$) und unter Verwendungen eines speziellen Heiztisches (Beschreibung in [55], S. 47). Die Temperatur wurde sowohl am Heizer selbst als auch an der Oberfläche mit NiCr-Ni-Thermoelementen bestimmt. Eine Ermittlung der Temperatur über den effektiven Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes der jeweiligen Leiterbahn (ca. $1,4 \cdot 10^{-3} \text{ K}^{-1}$) wurde ebenfalls vorgenommen. Dieser Koeffizient wird allerdings durch das hochohmige Unterlagesystem bestimmt. Deshalb führen technologisch bedingte Unterschiede in den jeweiligen Leiterbahngeometrien (Konformität der Unterlage, Dicke der Cu(Ag)-Schicht, Größe der Unterbrechungen) zu signifikanten Unsicherheiten in der Temperaturbestimmung. Während Stromdichten von $> 3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ zu derart großen Masseflüssen führten, dass eine Auswertung nahezu unmöglich war, fiel die Driftgeschwindigkeit bei Stromdichten von $\leq 1,5 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ so gering aus, dass innerhalb einer Untersuchungsdauer von 100 h keine hinreichende Kantenbewegung detektiert werden konnte. Die Ergebnisse eines Elektromigrationsexperimentes unter Verwendung einer Stromdichte von $2 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ und einer Temperatur von 300°C (Probertemperatur an der Oberfläche) sind in Abb. 8.22 dargestellt. Die erste signifikante Kantenbewegung konnte nach einer Belastungszeit von ca. 30 min festgestellt werden. Gleichzeitig bildete sich ein Hügel aus, der allerdings nicht am Ende des Segmentes, sondern vielmehr im mittleren Segmentbereich wuchs. Auffällig ist, dass das Wachstum von Loch und Hügel entgegen der Stromrichtung erfolgt.

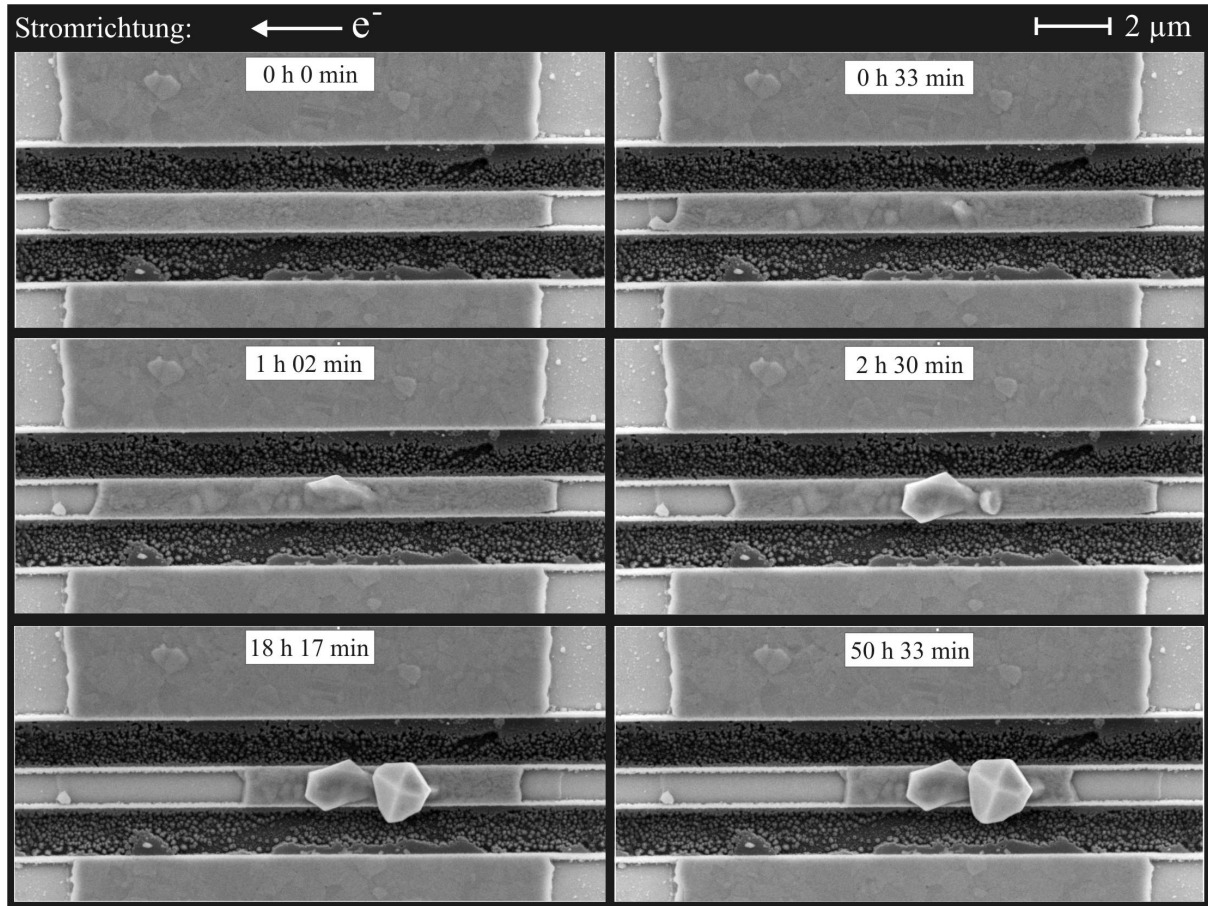


Abb. 8.22: In-situ REM-Elektromigrationsexperiment ($2 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei 300°C) an einer Cu(Ag)-Blech-Struktur mit 0,8 at% Ag (Leiterbahnbreite $1 \mu\text{m}$).

Da für Kupfer keine Bewegung von positiven Atomrümpfen zur Kathode durch die Wirkung des *Coulomb'schen* Feldes in der Literatur berichtet wird, ist ein solcher Massetransport auch bei Cu(Ag) mit hoher Sicherheit auszuschließen. Auch in diesem Fall sollte der „Elektronenwind“ dominieren und folglich die Materialbewegung in Elektronenflussrichtung zur Anode erfolgen. Neben der Verwendung eines Spannungsmessgerätes wurden die elektrischen Potentiale an den Strukturen auch mit dem Potentialkontrast im REM ermittelt (Abb. 8.23). Die Kathode (negativ geladen) erscheint hell und die Anode (positiv geladen) dunkel. Die Kantendrift an der Kathode schreitet mit zunehmender Zeit voran und der Hügel bildet sich entsprechend weiter aus. An der Kathode kann erst nach ca. 10 h Belastungszeit (nicht dargestellt) eine Materialdrift festgestellt werden. Bis zu einer Belastungszeit von ca. 18 h bewegen sich sowohl die Kathoden- als auch die Anodenkante. Nach dieser Zeit kann eine Kantenbewegung einzig an der Kathodenseite beobachtet werden. Die gesamte Struktur erreicht ihre endgültige Geometrie nach etwa 50 h thermoelektrischer Belastung. Die beobachteten Effekte können nicht allein durch Elektromigrationseffekte erklärt werden. Aus diesem Grund müssen auch andere Triebkräfte einbezogen werden, die einen Massefluss in den Segmenten generieren. Bei Experimenten mit Stromdichten von $\geq 3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ kann darüber hinaus ein weiteres Phänomen detektiert werden.

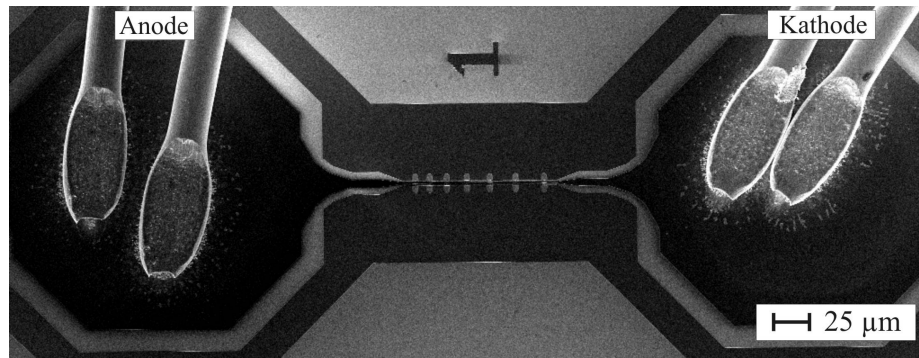


Abb. 8.23: REM/SE-Potentialkontrastabbildung an einer Blech-Struktur zur Bestimmung der Richtung des Stromflusses.

Obwohl der Strom nur innerhalb der Leiterbahn fließt, kann beiderseits der Kanten des *Blech*-Segmentes in der Abschirmfläche eine Materialbewegung festgestellt werden, die zu einer ausgeprägten Lochbildung in diesen Bereichen führt (Abb. 8.24). Dieser Massetransport kann nicht mit Elektromigration, sondern nur in Kombination mit Thermomigration bzw. thermisch induzierter Spannungsmigration erklärt werden.

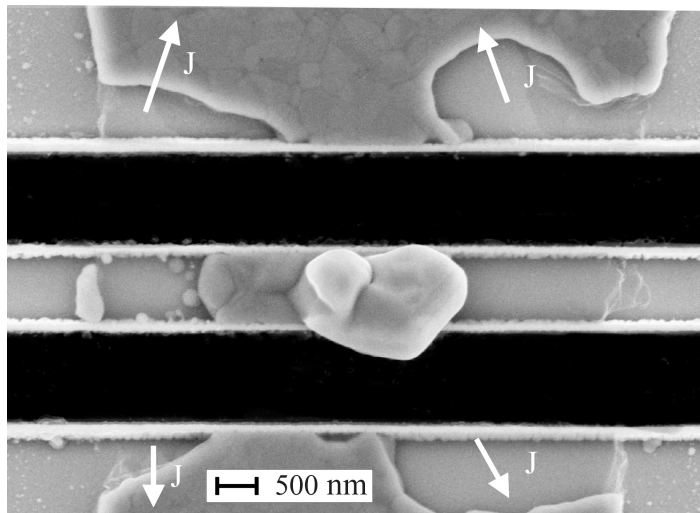


Abb. 8.24: Schädigung durch Lochbildung in den voll metallisierten Flächen beiderseits der Leiterbahn bei einer Stromdichte von $4 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$

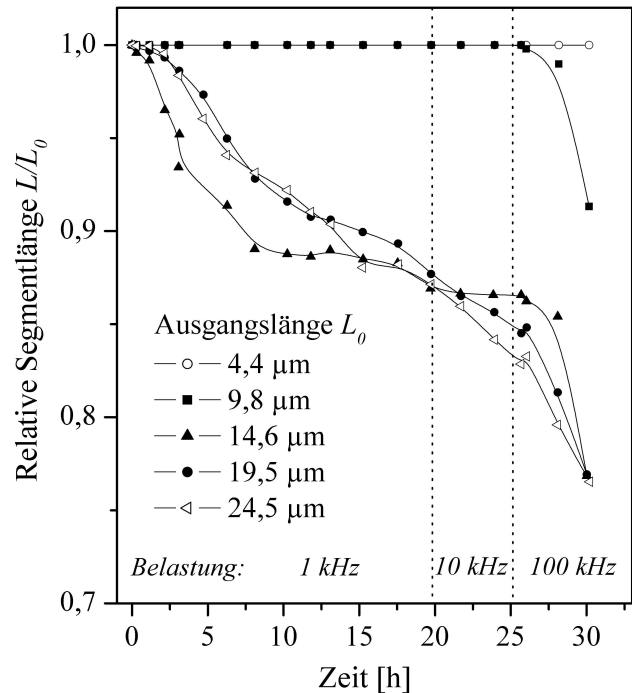
Eine Hügelbildung, die mehr mittig als an einer Kante des Segmentes beobachtet werden kann, deutet auf zwei entgegengesetzte Masseströme hin. Diese treffen in der Mitte des Segmentes aufeinander, was zu einer Materialakkumulation in diesem Bereich führt. Die stabile Segmentgeometrie, welche nach ca. 50 h vorliegt zeigt jedoch, dass auch für dieses *Blech*-Experiment eine kritische Länge existiert.

8.2.2 Experimente mit Wechselstrombelastung

Um thermisch induzierte Migrationseffekte unabhängig von Elektromigrationseffekten untersuchen zu können, wurden Experimente an *Blech*-Strukturen mit Wechselstrombelastung durchgeführt (Abschnitt 3.2.6 auf Seite 12). Als Stromform wurde ein Rechteckimpuls gewählt. Der Betrag des Gleichstromanteils betrug $2 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Die Frequenz wurde zwischen 1 kHz und 100 kHz variiert.

Abbildung 8.25 stellt die Ergebnisse der thermisch induzierten Driftbewegung an Segmenten mit verschiedenen Ausgangslängen dar.

Abb. 8.25: Untersuchung thermischer Migrationseffekte an Blech-Strukturen mit Wechselstrom (Rechteckimpuls) und einer Stromdichte von $2 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (Effektivwert).



Ist die Segmentlänge $\leq 4,4 \mu\text{m}$, kann im gesamten Untersuchungsbereich keine Kantenbewegung festgestellt werden. Die kritische Länge ist hierbei unterschritten. Für alle Längen $\geq 9,8 \mu\text{m}$ lässt sich eine Kantenbewegung beobachten, die im Rahmen der Fehler an beiden Seiten der Segmente symmetrisch auftritt. Für Segmentlängen $\geq 9,8 \mu\text{m}$ tritt ein Materialtransport bereits ab einer Frequenz von 1 kHz auf. Die relative Längenänderung der Segmente ist nahezu unabhängig von der zugehörigen Ausgangslänge L_0 . Um Elektromigrationseffekte innerhalb der Gleichstromphasen ausschließen zu können, wurde die Frequenz erhöht. Der strominduzierte Massefluss sollte hierbei gegenüber dem thermisch induzierten Fluss zunehmend in den Hintergrund geraten. Die Konstanz der Stromdichte erfordert mit zunehmender Frequenz eine Erhöhung der elektrischen Spannung, um Wechselstromverluste zu kompensieren. Hierdurch erhöht sich die *Joule*’sche Erwärmung und folglich mit zunehmender Frequenz die Triebkraft für thermisch induzierte Effekte. Wird die Frequenz vergrößert, so beschleunigt sich die Materialdriftgeschwindigkeit, was folglich ein weiterer Hinweis auf thermische Effekte ist.

8.2.3 Mechanismen des Massetransports

Lokale Erwärmungen führen zu lokalen thermischen Spannungen in den *Blech*-Segmenten, wodurch auch Spannungsmigrationseffekte auftreten können. Ausgehend von den FEM-Berechnungen zur *Joule*’schen Erwärmung in Abschnitt 8.1.3 kann die prinzipielle Spannungssituation im Kantenbereich einer *Blech*-Struktur illustriert werden. Eine lokale Erwärmung führt, wie in Abschnitt 7.3 auf Seite 105 diskutiert, bei Cu(Ag)-Schichten auf einem Si-basierten Substrat zur Ausbildung von Druckspannungen. In einer aufliegenden *Blech*-Struktur kann diese thermisch induzierte Spannung durch Dehnung der freien Kanten weitgehend abgebaut werden (Abb. 8.26).

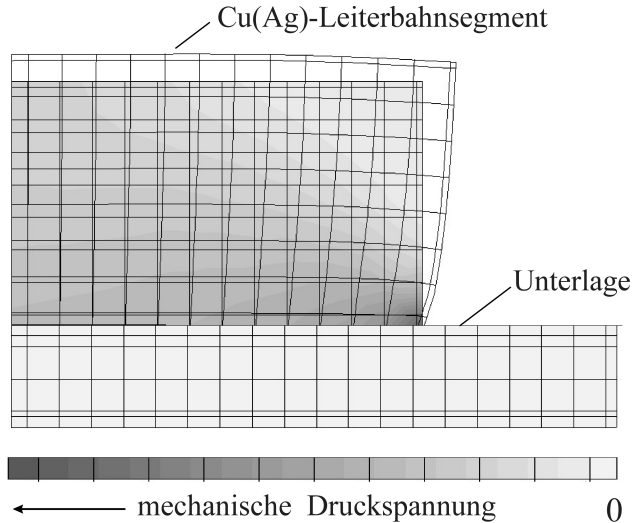


Abb. 8.26: Aufbau thermisch induzierter Spannungen an der Kante einer aufliegenden Blech-Struktur.

Druckspannungen liegen aber dennoch grundsätzlich im Grenzflächenbereich zum Substrat vor, während die obere Segmentkante nahezu spannungsfrei ist. Infolge dieser Spannungsrelaxation können kaum Gradienten entlang des Segmentes existieren, sondern vielmehr in Normalenrichtung zur Oberfläche. In einer *damascene-Blech*-Struktur ist diese äußere Segmentkante an drei Seiten ihres Umfanges mit dem umgebenden Substrat fixiert. Folglich kann sich diese Segmentkante einzig, im Rahmen der elastischen Eigenschaften in Normalenrichtung zur Oberfläche sowie in Richtung der Unterbrechung, auswölben. In Normalenrichtung steht die Kante somit unter Druckspannung, wodurch sich ein Spannungsgradient in Leiterbahnrichtung ausbildet. Ein solcher Gradient ist prinzipiell befähigt, einen eigenen Massestrom zu generieren. Bei der Interpretation der beobachteten Elektromigrationschädigung müssen somit neben der Elektro- und Thermomigration auch Effekte der Spannungsmigration berücksichtigt werden.

Unabhängig davon, ob ein Massestrom durch Elektromigration oder Thermomigration hervorgerufen wird, sollte durch den Atom- bzw. Leerstellenfluss als Gegenkraft ein mechanischer Spannungsgradient aufgebaut werden. Die Zeit für den Aufbau dieses Gradienten wird durch die Diffusionseigenschaften des Leiterbahnmaterials bestimmt. Nach *Clement et al.* [68] kann in einer Leiterbahn der zeitliche Aufbau eines Spannungsgradienten aus der Diffusion von Leerstellen und Atomen mit Gleichung 8.1 beschrieben werden. Hierbei ist m die Mobilität der Atome und E der Elastizitätsmodul. Der Aufbau der Spannung beginnt im Kantenbereich des Leiterbahnsegmentes und pflanzt sich in das Segmentinnere mit zunehmender Zeit fort. Im stationären Zustand liegt ein konstanter Spannungsgradient im gesamten Segment vor (lineare Abhängigkeit zwischen x und σ).

$$\frac{c}{E} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial t} = -m \cdot \frac{\partial^2 \sigma}{\partial x^2} - \frac{m}{E} \cdot \left(\frac{\partial \sigma}{\partial x} \right)^2 - \frac{J_{EM}}{E} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial x} \quad (8.1)$$

Die Zeit bis zum Erreichen dieses stationären Zustandes ist von der effektiven Diffusivität (Pfade des Massetransports), dem effektiven Elastizitätsmodul, von Spannungsrelaxationsmechanismen sowie von der, infolge des Materialtransports, sich zeitlich ändernden Länge des Segmentes [67] abhängig. Entscheidend für die Materialdrift ist die Spannung in Kantennähe, die sich auf Grund der perfekten Divergenz im Massefluss schnell aufbauen sollte.

Wird von einem stationären Zustand ausgegangen, kann unter der Annahme von konstanten Spannungsgradienten eine Rekonstruktion des Experimentes erfolgen (Abb. 8.27). Da die lokale Erwärmung im Kantenbereich sowohl an der Kathode als auch an der Anode auftritt, sind die entstehenden Spannungsverläufe als symmetrisch zu betrachten.

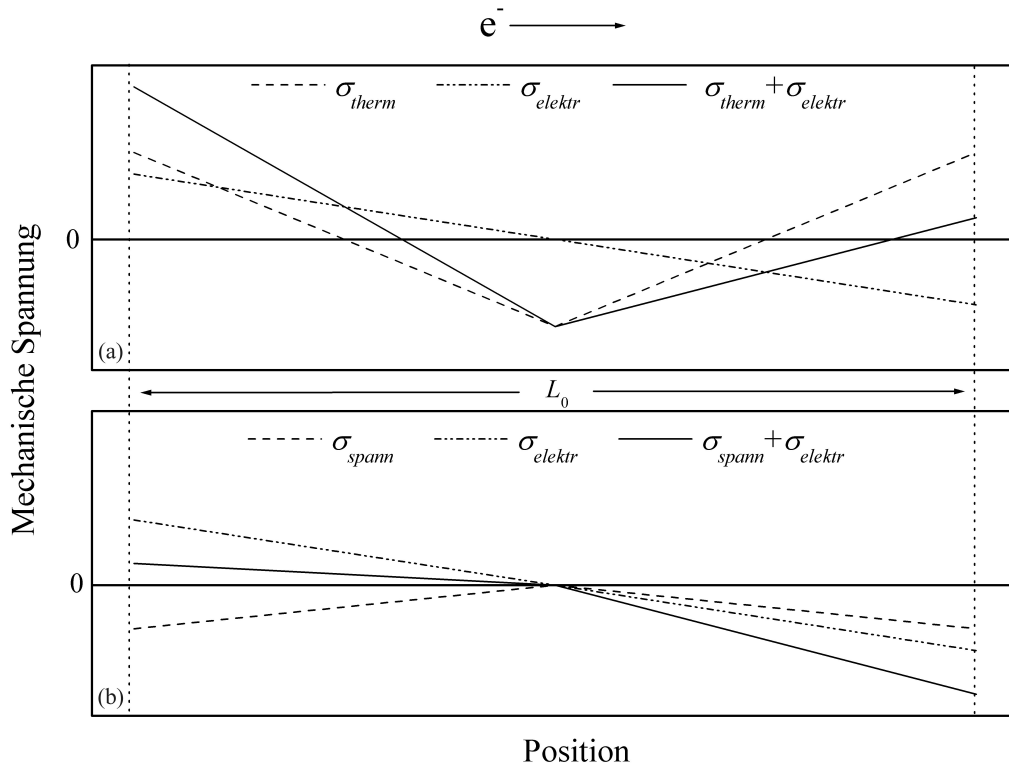


Abb. 8.27: Schematische Darstellung der Spannungsverläufe entlang der Segmentlänge hervorgerufen durch (a) Thermomigration und (b) Spannungsmigration, in Überlagerung mit den strominduzierten Spannungen.

Durch die Diffusion von Atomen aus Bereichen hoher Temperatur (Kanten) in Bereiche niedrigerer Temperatur (Segmentinneres) führt die Thermomigration an den Segmentkanten zu Zugspannungen. Die thermisch induzierten Spannungen erzeugen hingegen Druckspannungen. Der genaue Verlauf dieser thermischen Druckspannungen ist nicht bekannt und wird in erster Näherung linear und zentralsymmetrisch zum Segment angenommen. Speziell im Kantenbereich könnten allerdings hohe Spannungswerte auftreten. Abbildung 8.27 verdeutlicht zwei Szenarien: (i) Elektromigration überlagert mit Thermomigration, (ii) Elektromigration überlagert mit thermisch induzierter Spannungsmigration. Wird die Elektromigration mit der Thermomigration überlagert, so verstärken sich beide Masseströme an der Kathode, während sie sich an der Anode gegenseitig abschwächen (Abb. 8.27a). Die für eine Kantenbewegung notwendige kritische Spannung wird folglich schnell überschritten, wodurch eine starke Kantendrift an der Kathode zu beobachten wäre. Auf Grund der Hügelbildung in der Mitte des Segmentes sollte prinzipiell der thermisch generierte Massestrom überwiegen. Demzufolge sollte eine Kantendrift auch an der Anode auftreten, allerdings in weit geringerem Maße. Bei der Überlagerung von Elektromigration und Spannungsmigration zeigt sich, dass hierbei der umgekehrte Fall auftritt (Abb. 8.27b). Während durch den strominduzierten Massestrom thermische Druckspannungen an der Kathode abgebaut werden, verstärken sich diese an der Anode.

Folglich wird die kritische Spannung für eine Materialdrift an der Anode deutlich eher erreicht, als an der Kathode. Auf Grund der Hügelbildung im Zentrum des Segmentes wird auch in diesem Fall die symmetrische Spannungsmigration gegenüber der Elektromigration dominieren. Ausgehend von diesen Überlegungen ergibt sich die beste Übereinstimmung mit dem Experiment bei Annahme einer dominierenden thermisch induzierten Spannungsmigration mit untergeordneter Elektromigration. Dennoch müssen weitere Experimente und Berechnungen durchgeführt werden, um diese Betrachtungen zu bestätigen. Mit abnehmender Segmentlänge gleichen sich Temperaturgradienten und folglich auch Spannungsgradienten zunehmend aus, wodurch die Triebkraft für einen spannungsinduzierten Materialfluss abnimmt. Gleichzeitig ist das Segment immer stärker befähigt, größeren Spannungsgradienten zu widerstehen. Deshalb kann auch bei diesem Experiment eine kritische Länge beobachtet werden.

8.2.4 Ermittlung der *Blech*-Länge

Die beobachtete kritische Länge der Segmente ist nicht direkt der *Blech*-Länge zuzuschreiben. Für die genaue Interpretation werden die ortsabhängigen Anteile der einzelnen Massestromkomponenten benötigt, welche allerdings nicht hinreichend bekannt sind. Deshalb kann einzig eine Abschätzung der *Blech*-Länge vorgenommen werden. Da für jedes Teil des Segmentes beiderseits des Hügels ein eigener Spannungsgradient mit umgekehrtem Vorzeichen aufgebaut wird, kann die kritische Länge maximal die Hälfte der endgültigen Geometrie der Struktur betragen. In Abb. 8.28 ist die gemessene absolute Längenänderung von Segmenten verschiedener Ausgangslängen dargestellt, wobei die Kathoden- als auch die Anodendrift berücksichtigt wurden. Als kritische Länge ergibt sich ein Wert von ca. $5,3 \mu\text{m}$. Ausgehend von den vorangegangenen Überlegungen und unter der Annahme, dass die endgültige Geometrie durch die maximal ertragbare Spannung bestimmt wird, sollte die *Blech*-Länge maximal den halben Wert von ca. $2,6 \mu\text{m}$ aufweisen. Bei einer Stromdichte von $2 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$ ergibt sich dann das zugehörige *Blech*-Produkt zu ca. $520 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-1}$.

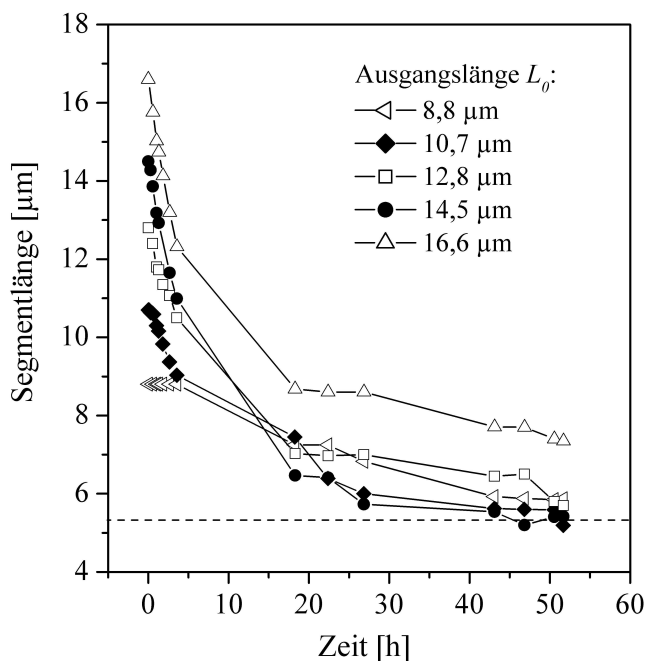


Abb. 8.28: Zeitliche Änderung der absoluten Segmentlänge bei einer Stromdichte von $2 \text{ MA}\cdot\text{cm}^{-2}$.

Obwohl dieser Wert in Einklang mit den nachfolgenden Experimenten steht, ist für eine genaue Bestimmung der *Blech*-Länge bzw. des *Blech*-Produktes die Eliminierung der thermischen Effekte unumgänglich. Die Beseitigung der TaN-Deckschicht sollte, wie in Abschnitt 8.1.3 diskutiert, zu einer deutlichen Minimierung der *Joule*'schen Erwärmung und damit der beobachteten thermischen Migrationseffekte führen.

8.3 Experimente an Cu(Ag)-Blech-Strukturen mit TaN/Ta-Unterlagesystem

8.3.1 Driftexperimente

Analog zu den in Abschnitt 8.2.1 beschriebenen Experimenten wurden Elektromigrationsuntersuchungen auch an *Blech*-Strukturen mit TaN/Ta-Unterlagesystem vorgenommen. Auch in diesem Fall lag der Silbergehalt der Strukturen konstant bei 0,8 at% Ag. Abbildung 8.29 stellt die erzielten Ergebnisse bei Belastung einer derartigen Probe mit $3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ dar.

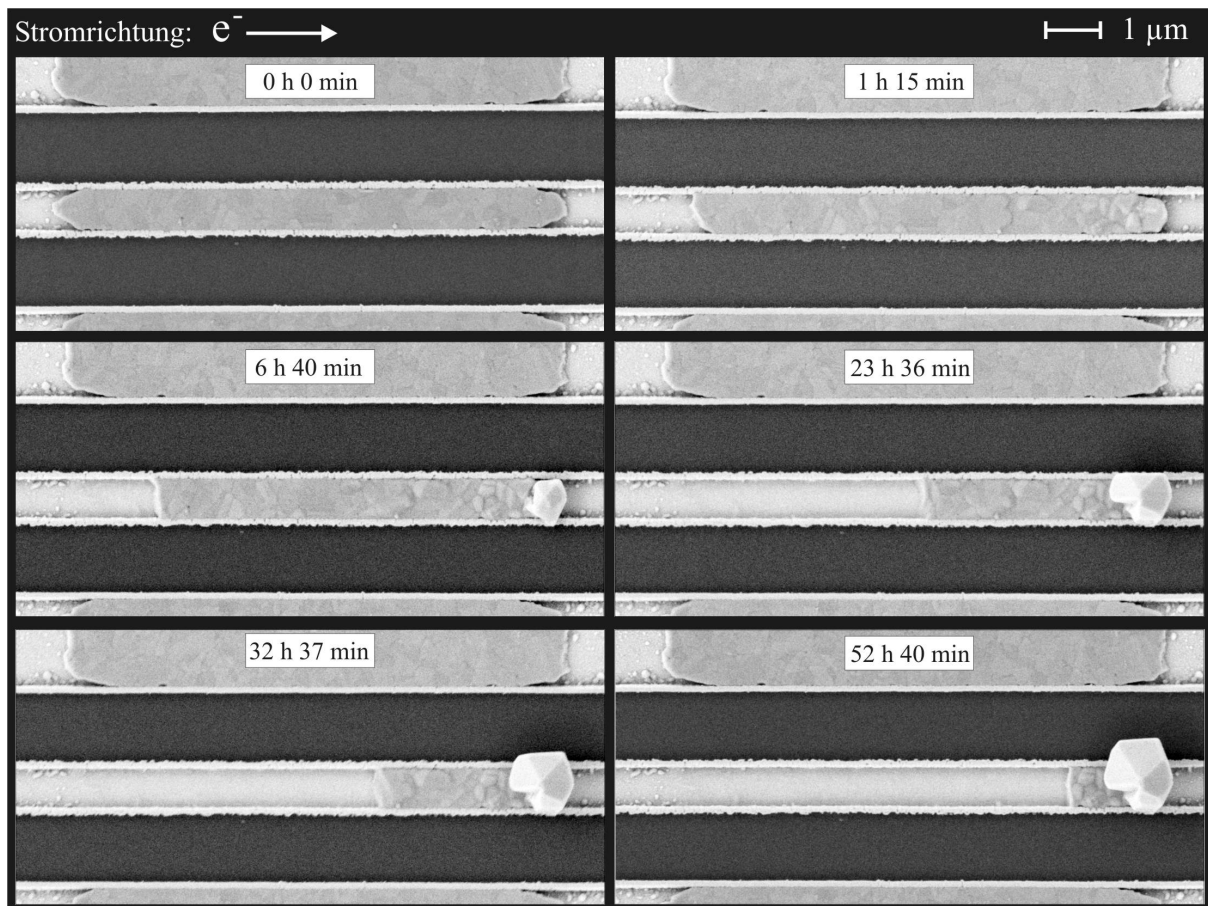


Abb. 8.29: In-situ REM-Elektromigrationsexperiment ($3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei 300°C) an einer Cu(Ag)-Blech-Struktur mit 0,8 at% Ag.

Nach ca. 1 h kann die erste signifikante Kantenbewegung an der Kathode beobachtet werden. Gleichzeitig bildet sich an der Anode ein Hügel aus. Mit der Zeit schreitet die Kathodenkante weiter in Richtung Anode voran und auch der Hügel bildet sich am Stromaustrittspunkt zunehmend aus. Obwohl daneben weitere kleine Hügel in Form einer Aufräumung der Segmentoberfläche beobachtet werden können, wächst im Wesentlichen ein einziger Hügel am Anodenende. Nach ca. 52 h hat das dargestellte Segment seine endgültige Geometrie nahezu erreicht. Die Beobachtungen entsprechen den Erwartungen für einen Massefluss, der durch Elektromigrationseffekte dominiert wird. Einflüsse einer Stromakkumulation an den Kanten oder eine Oxidation des Tantals wurden nicht beobachtet. *Blech*-Strukturen auf einem TaN/Ta-Unterlagesystem sind folglich für Elektromigrationsexperimente zur Bestimmung der *Blech*-Länge bzw. des *Blech*-Produktes geeignet. Wie die Experimente belegen, können diese Strukturen mit Stromdichten bis zu $5 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ belastet werden, ohne dass thermische Effekte auftreten. Allerdings sind die resultierenden *Blech*-Längen so gering, dass eine Auswertung nicht möglich ist.

8.3.2 Ermittlung der *Blech*-Länge

Neben Unsicherheiten in der Stromdichte liegt eine große Fehlerquelle in der exakten Bestimmung der zeitlichen Segmentgeometrie. Um Fehler zu minimieren, wurden insgesamt sechs verschiedene Segmentlängen evaluiert, wobei für jede Segmentlänge jeweils drei Segmente mit einer Stromdichte von $3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $4 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ untersucht wurden. Abbildung 8.30 stellt die Ergebnisse bei Verwendung einer Stromdichte von $3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ dar. Die Fehlerbalken ergeben sich als Standardabweichung aus jeweils drei Segmenten mit gleicher Ausgangslänge. Um eine Auswertung auch jener Segmente vornehmen zu können, die selbst nach 100 h noch nicht die *Blech*-Länge erreicht hatten, wurden die Messpunkte mit einer Funktion gemäß der Theorie der Kantenbewegung bei einer *Blech*-Struktur iterativ angepasst.

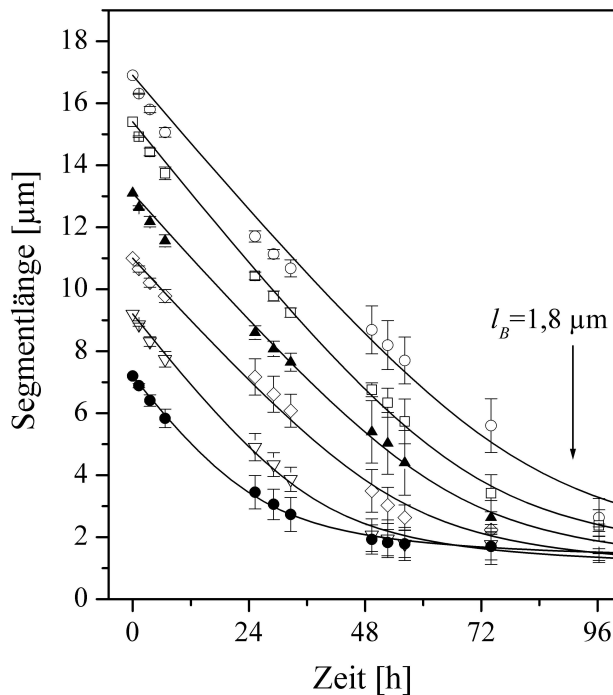


Abb. 8.30: Zeitliche Änderung der Segmentlängen bei einer Temperatur von 300°C und einer Stromdichte von $3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

Die Geschwindigkeit der Kantenbewegung $\frac{dL}{dt}$ ist proportional zum generierten Massefluss. Folglich kann, ausgehend von Gleichung 3.4 auf Seite 10, die zeitliche Änderung der Segmentlänge beschrieben werden. Unter der Voraussetzung eines vollständig ausgebildeten Spannungsgradienten ergibt sich Gleichung 8.2.

$$L(t) = L_0 - \Delta L(t) = L_0 - \left(K_1 - \frac{K_2}{L(t)} \right) \quad \text{mit} \quad K_1 = f(Q_a) \quad \text{und} \quad K_2 = f(\sigma_m) \quad (8.2)$$

$$\text{Lösung:} \quad L(t) = \frac{1}{2} \cdot K_1 \cdot t + \frac{1}{2} \cdot L_0 - \frac{1}{2} \cdot \sqrt{K_1^2 \cdot t^2 - 2 \cdot K_1 \cdot t \cdot L_0 + L_0^2 + K_2 \cdot t}$$

Die Auswertung der *Blech*-Länge ergibt einen Wert von $(1,8 \pm 0,2) \mu\text{m}$, wobei der Fehler aus der Standardabweichung der Mittelwerte der jeweiligen Segmentlängen resultiert und somit auch Unsicherheiten bei der Bestimmung der Segmentgeometrien berücksichtigt. Fehler in der Stromdichte entstammen zumeist Fehlern in der Bestimmung der Querschnittsfläche (angenommen mit ca. 10 % inklusive Fehler der Stromstärke). Die Schichtdicke wurde an einer Referenzstelle anhand eines FIB-präparierten Querschnittes bestimmt. Für das *Blech*-Produkt ergibt sich somit im Falle einer Stromdichte von $3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ ein Wert von $(540 \pm 110) \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$. Wird die Stromdichte auf $4 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ erhöht, ergibt sich mit einer *Blech*-Länge von $(1,4 \pm 0,2) \mu\text{m}$ ein Wert für das *Blech*-Produkt von ca. $(520 \pm 100) \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$. Beide Werte sind nicht nur untereinander in Übereinstimmung, sondern auch mit dem Wert, der anhand der *Blech*-Strukturen mit TaN/Ta/TaN-Unterlage gewonnen wurde. Der Fehler der Temperaturbestimmung (ca. $\pm 25 \text{ K}$) geht in die Driftgeschwindigkeit durch Beeinflussung der Diffusivitäten ein. Gemäß der Theorie sollte die *Blech*-Länge von der Temperatur unabhängig sein (Gleichung 3.5 auf Seite 11).

8.3.3 Inkubationszeit des Materialtransports

Elektromigrationsschädigungen können Inkubationszeiten aufweisen, die z.B. aus der Zeit zur Bildung eines Loches resultieren können. Während in einer aufliegenden Struktur die freie Kante eines *Blech*-Segmentes, wie in Abschnitt 3.2.9 diskutiert, als bereits vor Strombelastung gebildetes Loch aufgefasst werden kann, könnte in einer *damascene*-Struktur durchaus eine entsprechende Lochbildungszeit auf Grund der Fixierung der Kante am Substrat vorliegen. Des Weiteren könnten auch Entmischungserscheinungen zu einer Verzögerung der Kantenbewegung führen, wobei die Kathode entsprechend am Legierungselement verarmt. Dieser Effekt wurde sowohl bei Al(Cu)- als auch bei Cu(Sn)-Legierungsschichten beobachtet [40, 357]. Die *in-situ*-REM-Beobachtung von Verzögerungszeiten in Cu(Ag)-Legierungen ist nicht mit entsprechender Sicherheit durchführbar. Eine derartige Untersuchung ist allerdings über die elektrische Widerstandsentwicklung möglich. Der elektrische Widerstand einer Cu(Ag)-*Blech*-Struktur wird durch den Widerstand des Unterlagesystems dominiert (ca. 75 %). Durch Verschiebung einer Segmentkante vergrößert sich der stromführende Anteil der Unterlage, wodurch der Widerstand entsprechend ansteigt. Abbildung 8.31 stellt einen Widerstandsverlauf von drei in Reihe geschalteten MS-Linienstrukturen dar. Eine Inkubationszeit kann nicht beobachtet werden. Im Vergleich mit Elektromigrationsexperimenten an Al(Cu) und Cu(Sn) kann somit indirekt geschlossen werden, dass Silber nicht schneller diffundiert als Kupfer und folglich keine Silberverarmung der Kathode auftreten sollte. Des Weiteren verhält sich auch die Kathodenkante einer *damascene*-*Blech*-Struktur wie ein Loch, das bereits vor der Belastung gebildet wurde.

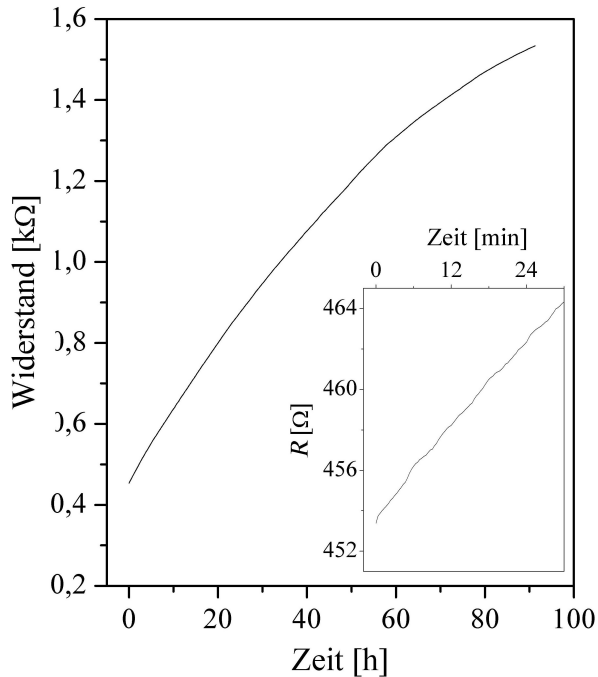
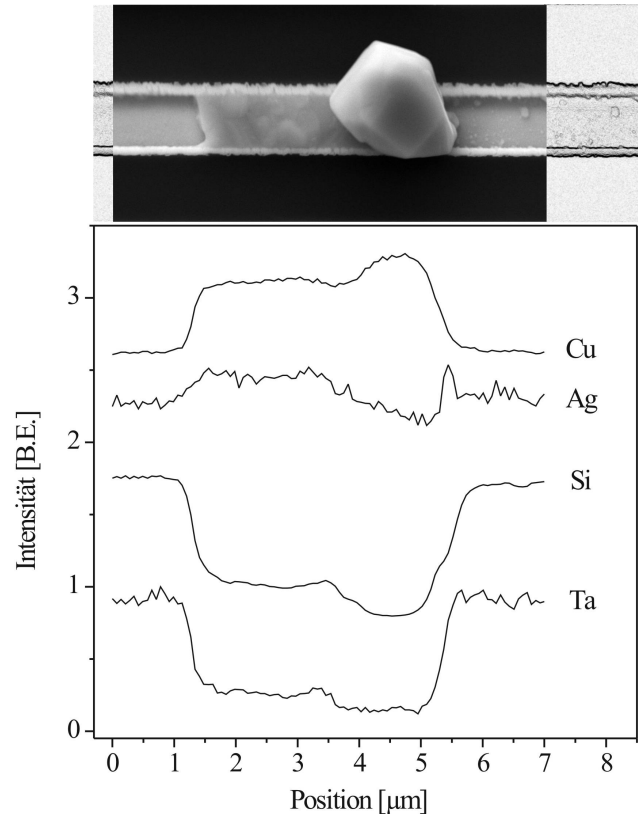


Abb. 8.31: Zeitliche Entwicklung des elektrischen Widerstandes R von drei parallel geschalteten MS-Linienstrukturen bei einer Belastung von $3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

8.3.4 Entmischungserscheinungen bei Cu(Ag)-Schichten unter Stromfluss

Auf Grund unterschiedlicher Diffusivitäten können verschiedene Elemente unter Stromfluss unterschiedliche Driftgeschwindigkeiten aufweisen. Die Folge sind lokale Entmischungserscheinungen der Legierungsschichten. Das Silber in einer Cu(Ag)-Legierung schneller diffundiert als Kupfer ist entsprechend der Diffusionsdaten in Tab. 3.3 auf Seite 39 und Abb. 3.7 auf Seite 40 nicht zu erwarten und wurde indirekt durch die Untersuchung von Inkubationszeiten im vorangegangenen Abschnitt bestätigt. Auch wenn Silber langsamer diffundieren sollte, können lokale Entmischungen auftreten. Nach elektrischer Belastung wurde über ein *Blech*-Segment mit REM-EDX eine Linienabrasterung für die Elemente Cu, Ag, Ta und Si durchgeführt. Abbildung 8.32 stellt die zugehörigen Linienprofile dar. Problematisch bei der Messung ist die Änderung der Oberflächentopographie im Bereich des Hügels. Hierbei ändern sich nicht nur das Anregungsvolumen, sondern auch die Abnahmebedingungen für die Röntgenphotonen. Das ein Teil des Anregungsvolumens innerhalb des Substrates liegt, verdeutlichen die Signalverläufe von Si und Ta. Durch die gestiegene Cu(Ag)-Dicke auf Grund des Hügels verringert sich die zugehörige Signalausbeute. Dementsprechend sollte mit steigendem Anregungsvolumen von Cu und Ag die Signalintensität im Bereich des Hügels ansteigen, was für Kupfer beobachtet werden kann. Silber zeigt hingegen einen signifikanten Abfall der Intensität. Infolge der geringeren Energie der Silber-Röntgenphotonen ($\text{AgK}_\alpha = 2,98 \text{ keV}$) im Vergleich mit Kupfer ($\text{CuK}_\alpha = 8,04 \text{ keV}$) ist die Informationstiefe von Silber höher als von Kupfer. Aus diesem Grund sollte der Effekt der Erhöhung des Anregungsvolumens auf Silber ausgeprägter ausfallen. Andererseits könnten jedoch die veränderten Austrittsbedingungen diesen Effekt schmälern. Die Anreicherung von Silber im Bereich des Grabens ist auf Silberrückstände der Segmentierungsätzung zurückzuführen. REM/EDX-Messungen geben somit einen Hinweis darauf, dass Silber langsamer in Kupfer zu diffundieren scheint als Kupfer in Kupfer, wodurch eine Verarmung von Silber in den Hügeln auftritt. Dieses Ergebnis ist allerdings mit einer Referenzmethode zu bestätigen.

Abb. 8.32: Analyse von Entmischungserscheinungen mit REM/EDX in einem Cu(Ag)-Blech-Segment nach einer Belastung mit $3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bis 300°C .



Mit AES konnte auf Grund der geringen Silberkonzentrationen eine solche Verarmung des Hügels an Silber nicht zweifelsfrei bestätigt werden. Einzig eine leichte Anreicherung von Silber an der Oberfläche wurde nachgewiesen, die wahrscheinlich das Resultat einer Segregation von Silber aus der übersättigten Mischkristallmatrix bei 300°C über einen Zeitraum von 100 h ist. Möglicherweise könnte TEM/EDX an Querschnittsproben die beobachteten Entmischungserscheinungen bestätigen bzw. widerlegen.

8.3.5 Morphologie und Wachstum der Hügel

Die Akkumulation von Material an der Anode führt zu Hügeln mit einer beträchtlichen Höhe von $0,5 \mu\text{m}$ bis $2,5 \mu\text{m}$. Begrenzt werden die Hügel zumeist durch Facetten, wie sie für Kristalle typisch sind. Abbildung 8.33 zeigt FIB-präparierte Querschnitte von verschiedenen Hügeln. Hierbei wird deutlich, dass durch die Anreicherung von Material an der Anode das letzte kolumnare Korn des Segmentes zu wachsen beginnt. Aus diesem Grund ist eine Grenzfläche zwischen Segmentoberfläche und Hügel nicht zu beobachten. Der Hügel weist die gleiche kristallographische Orientierung auf wie das ursprüngliche Korn. Wie die Matrix können auch Hügel Zwillingsbildung zeigen. Neben dem Höhenwachstum existiert selbstverständlich auch ein Dickenwachstum. Dieses zeigt eine gewisse Asymmetrie. Alle untersuchten Hügel an der Anode zeigen ein bevorzugtes Wachstum in Richtung Kathode. Dieses Phänomen kann z.B. mit Temperaturgradienten beschrieben werden. Während mit zunehmender Nähe zur Anodenkante die Temperatur ansteigt, verringert sich diese wie auch die Diffusivität in Richtung der Kathode sowie mit zunehmender Höhe des Hügels.

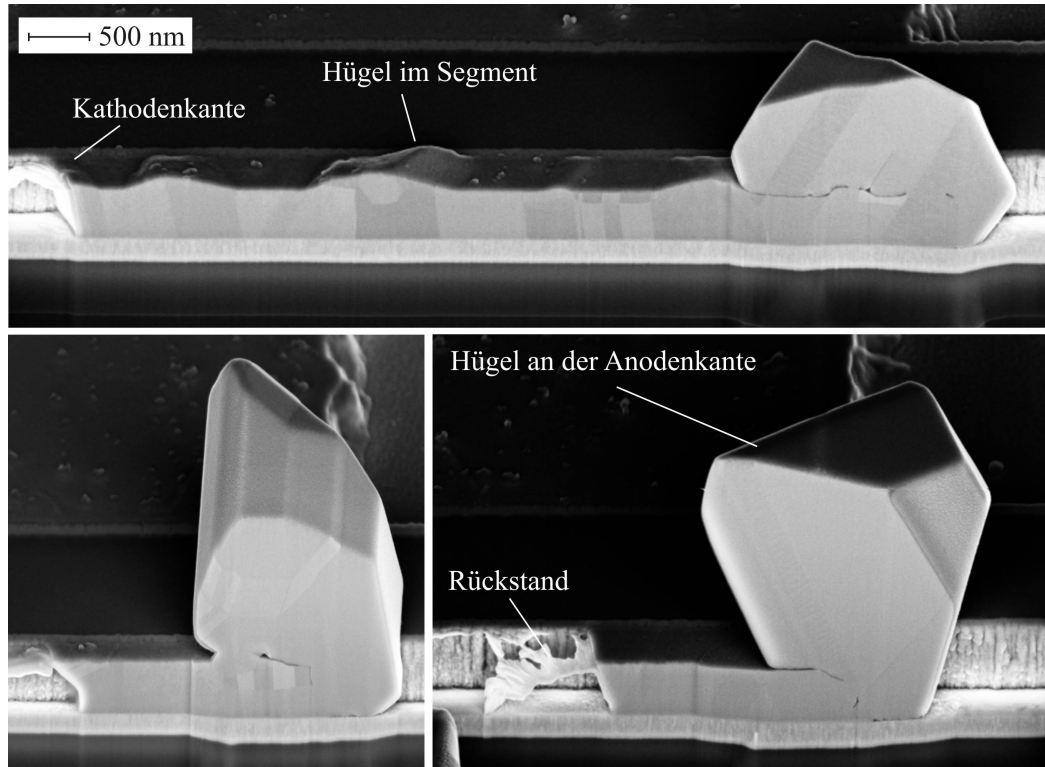


Abb. 8.33: Gestalt von Hügeln im Querschnitt von damascene-Blech-Segmenten mit TaN/Ta-Unterlagesystem.

Neben der Bildung von Hügeln an der Anode wurde vereinzelt auch die Bildung von Hügeln innerhalb des Segmentes festgestellt. Ursache sind lokale Divergenzen im Massefluss, die durch örtliche Besonderheiten im Gefüge generiert werden.

Abbildung 8.33 gestattet des Weiteren auch eine Evaluierung der Kathodenkante. Durch Elektromigration wird das gesamte Material aus dem Graben entfernt. Vereinzelt (insbesondere bei reinem Kupfer) können jedoch Rückstände beobachtet werden, die dem Verbleib einer Deckschicht ähneln. Ob es sich hierbei um Kupfer, möglicherweise in oxidierte Form oder auch um Verunreinigungen aus dem Fabrikationsprozess handelt (z.B. Rest von Fotolack), wurde nicht näher untersucht.

8.4 Vergleich der Elektromigrationsresistenz von Cu(Ag) mit Cu

Um die Elektromigrationsresistenz von Cu(Ag)-Blech-Strukturen im Vergleich mit reinem Kupfer beurteilen zu können, werden geeignete Referenzproben benötigt. Vergleiche mit der Literatur sind möglich, allerdings auch problematisch, da einerseits keine Experimente an *damascene*-Strukturen vorliegen und andererseits auch die exakten experimentellen Gegebenheiten nicht umfassend bekannt sind. Lee et al. [90] ermittelten für Kupfer an aufliegenden *Blech*-Strukturen ein *Blech*-Produkt von ca. $650 \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$, was selbst im Rahmen der möglichen Fehler über den Werten für das *Blech*-Produkt von Cu(Ag) mit $(530 \pm 100) \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$ liegt. Um eine Evaluierung der kritischen Länge zwischen Cu und Cu(Ag) unter ähnlichen Bedingungen vornehmen zu können, wurden *damascene-Blech*-Strukturen auch mit reinem Cu hergestellt. Auf Grund des „self-annealing“-Effektes bei ECD-Cu-Dünnschichten liegen allerdings Unterschiede, insbesondere in der Korngröße, vor.

Die Messungen an Cu wurden mit $2 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ durchgeführt. Ein signifikanter Unterschied ist bei Kupfer die deutlich geringere Geschwindigkeit der Kantendrift. Eine Bestimmung dieser Geschwindigkeit innerhalb des quasi-linearen Bereiches ergibt, nahezu unabhängig von der Ausgangslänge des Segmentes, für Cu(Ag) eine Driftgeschwindigkeit von $0,17 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$ und für reines Kupfer nur einen Wert von $0,10 \mu\text{m} \cdot \text{h}^{-1}$. Im Rahmen der Arbeit konnten experimentelle Einflüsse durch Unsicherheiten in der Stromdichte und insbesondere der Temperatur nicht ausgeschlossen werden. Neben den experimentellen Einflüssen kann eine Verringerung in der Driftgeschwindigkeit durch Änderung der Diffusivität, der Transportpfade sowie deren Querschnitte erfolgen. Eine Erhöhung der Korngrenzendiffusion bei Cu(Ag)-Schichten im Vergleich mit Cu kann, ausgehend von den gewonnenen Erkenntnissen und den Werten aus der Literatur, nahezu ausgeschlossen werden. Silbersegregationen an der Oberfläche könnten hingegen die Oberflächendiffusion als dominierenden Transportpfad bei Cu(Ag) verändern (z.B. auch Änderung des Oxidationsverhaltens). Ohne den sicheren Ausschluss experimenteller Einflüsse kann jedoch eine Interpretation der Driftgeschwindigkeiten nicht erfolgen. Innerhalb der maximal möglichen REM-Untersuchungszeit von 130 h konnte bei Cu nur für die kürzesten Segmente eine Annäherung an die *Blech*-Länge erzielt werden. Gemäß der Untersuchungen an Cu(Ag)-Schichten wurde diese aus der zeitlichen Änderung der Segmentgeometrie mit Gleichung 8.2 auf Seite 159 extrapoliert. Entsprechend der beiden Stromdichten ergibt sich ein *Blech*-Produkt von $(400 \pm 130) \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$ für $2 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ und $(420 \pm 150) \text{ A} \cdot \text{cm}^{-1}$ für $3 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$. Trotz der relativ großen Fehler (ca. $\pm 40 \%$) scheint das *Blech*-Produkt von Cu(Ag)-Schichten geringfügig größer zu sein als jenes von reinem Cu. Obwohl weitere *Blech*-Experimente erforderlich sind, könnten Cu(Ag)-Schichten tendenziell eine etwas höhere Elektromigrationsresistenz besitzen. Neben den *Blech*-Experimenten wurden die vorhandenen EM-NIST-Strukturen eingesetzt, um eine erste Evaluierung der Aktivierungsenergie vornehmen zu können. Die Messungen erfolgten, vergleichend zu den Untersuchungen an Cu von Kötter [55], mit einer Stromdichte von $2 \text{ MA} \cdot \text{cm}^{-2}$ bei 290°C , 320°C und 350°C unter Vakuumbedingungen ($\leq 10^{-3}$) Pa. Als Ausfallkriterien wurden 5 %, 10 % und 20 % elektrische Widerstandserhöhung unter thermoelektrischer Belastung definiert. Vor Einspeisung des Stromes wurde eine Stabilisierungszeit für die Temperatur von 3 h bis 5 h eingehalten. Des Weiteren wurde die *Joule*'sche Erwärmung zu ca. 6 K bestimmt und entsprechend bei der Leiterbahntemperatur berücksichtigt. Abbildung 8.34 stellt die ersten Ergebnisse zur Bestimmung der Aktivierungsenergie in einer einfachen *Arrhenius*-Auftragung dar. Im Mittel ergibt sich eine thermische Aktivierungsenergie von ca. $(0,7 \pm 0,1) \text{ eV}$ für unpassivierte Leiterbahnen aus Cu(Ag), die unabhängig vom gewählten Schädigungskriterium ist. Dieser Wert fällt geringer aus als der von Kötter an unpassivierten Cu-Leiterbahnen bestimmte Wert von 0,77 eV. Durch die experimentellen Gegebenheiten ist eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten, der für eine vollständige Beschreibung der Diffusivität erforderlich ist, nicht möglich. Eine Tendenz zur Verbesserung der Elektromigrationseigenschaften von Cu(Ag)-Leiterbahnen im Vergleich mit reinem Cu kann folglich nicht durch diese Experimente belegt werden. Auch die Zeiten zum Erreichen des Ausfallkriteriums erscheinen vergleichbar, obwohl für eine Beurteilung von Lebensdauern bzw. mittleren Ausfallzeiten deutlich mehr Messwerte benötigt werden. Im Rahmen der Diskussion über die Steigerung der Elektromigrationsresistenz muss allerdings die große Bedeutung der Oberflächendiffusion auf den Massetransport bei unpassivierten Schichten berücksichtigt werden. Diese könnte Legierungseinflüsse, die stärker im Schichtvolumen erwartet werden, in ihrer Wirkung abschwächen.

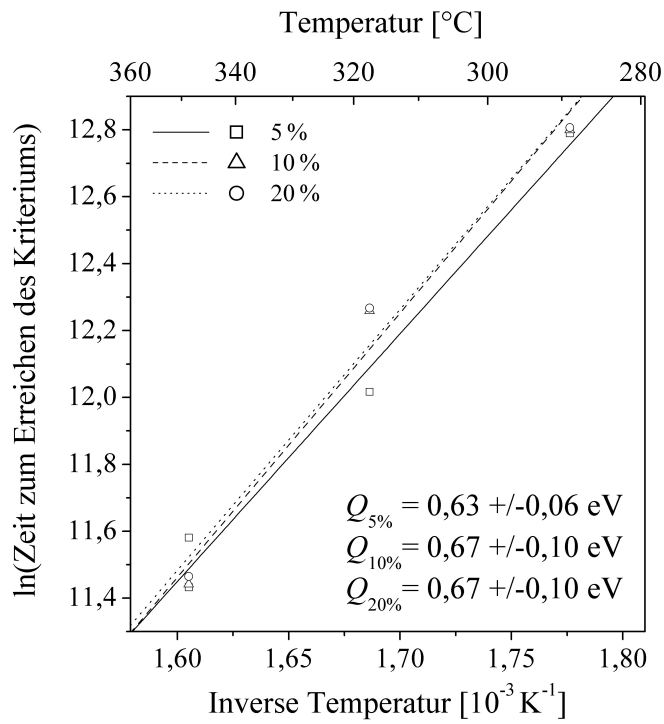


Abb. 8.34: Bestimmung der Aktivierungsenergie für den Ausfall durch Elektromigration von unpassivierten Cu(Ag)-Leiterbahnen.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden elektrochemisch abgeschiedene Cu(Ag)-Schichten hinsichtlich eines Einsatzes als Werkstoff für Leiterbahnen von Mikroprozessoren untersucht. Ausgehend von diesem Anwendungsgebiet wurden vier Schwerpunkte definiert: die Herstellung, das Schichtgefüge, thermomechanische Eigenschaften sowie das Elektromigrationsverhalten.

Für die elektrochemische Abscheidung von Cu(Ag)-Schichten wurde eine Beschichtungsanlage entwickelt, welche das homogene Aufbringen auf Substrate mit einem Durchmesser von 10 mm bis 100 mm ermöglicht. Als Substrat dienten thermisch oxidierte Siliziumwafer, die mit einer Ta-basierten Barrierschicht und einer 100 nm dicken Kupferkeimschicht ausgestattet waren. Als Elektrolyt wurde eine schwefelsaure CuSO₄-basierte Lösung unter Zugabe von Additiven und AgNO₃ verwendet. Es konnte nachgewiesen werden, dass Cu(Ag)-Legierungsschichten durch gleichzeitige Entladung der Ionen am Substrat abgeschieden werden können.

Im Vergleich mit Kupfer ist das entstehende Cu(Ag)-Gefüge deutlich feinkörniger, da eine Raumtemperaturrekristallisation nicht beobachtet werden kann. Eine Wärmebehandlung führt zu einem Kornwachstum in den Schichten. Die thermisch induzierte Gefügeentwicklung vollzieht sich hauptsächlich im Temperaturbereich zwischen 250 °C und 330 °C. Nach der Temperung ist das Gefüge einer 1 µm dicken Cu(Ag)-Schicht als teilkolumnar mit einer deutlichen {111}-Fasertextur zu beschreiben. In Cu(Ag)-Körnern wurde des Weiteren die Bildung von kristallographischen Zwillingen beobachtet. Auch ein porenfreies Wachstum in Grabenstrukturen konnte nachgewiesen werden. Der Einbau von Silber erfolgt bei der Abscheidung vorrangig in das Kupfergitter (Mischkristallbildung). Durch eine Wärmebehandlung können für Silbergehalte von $\geq 0,8$ at% Ausscheidungen festgestellt werden, wobei dennoch übersättigte Cu(Ag)-Mischkristalle bestehen bleiben. Ausscheidungen finden sich an Korngrenztripelpunkten an der Oberfläche oder als kleine kugelförmige Teilchen innerhalb der Cu(Ag)-Matrix. Neben Silber werden auch die Fremdelemente C, O, H, S, und Cl in die Schichten eingebaut. Vergleichend zu Kupfer ist insbesondere der höhere Schwefelgehalt zu erwähnen. Der elektrische Widerstand ist in Abhängigkeit vom Silbergehalt nach der Abscheidung geringfügig erhöht. Durch Temperung lassen sich allerdings Widerstände erzielen, die vergleichbar mit Werten sind, die für reines Kupfer bei ähnlicher Kornstruktur und -größe erzielt werden.

Die Analyse der thermomechanischen Eigenschaften erfolgte mit der Substratkrümmungsmethode unter Vakuumbedingungen bis zu einer Temperatur von 500 °C. Erfasst wurden sowohl das Spannungs-Temperatur- als auch das isotherme Spannungs-Zeit-Verhalten.

Die Bedeutung der Korngrenzendiffusion für das thermomechanische Verhalten wurde anhand von thermischen Spannungszyklen nachgewiesen. Für die Beschreibung der mittleren Schichtspannung bei spannungsfreien Korngrenzen in Abhängigkeit von der Korngeometrie wurde ein FEM-Modell unter der Annahme einer beschränkten Korngrenzendiffusion entwickelt. Verglichen mit den in der Literatur beschriebenen Modellen ergibt sich hierbei eine hinreichende Übereinstimmung mit den experimentellen Befunden. Die Untersuchung des schichtdickenabhängigen thermomechanischen Verhaltens erfolgte mit Schichtdicken von 250 nm bis 1000 nm. Die Analysen zeigten, dass mit abnehmender Schichtdicke die Form der Spannungshysteresekurve zunehmend von der Korngrenzendiffusion bestimmt wird, während Versetzungsbewegungen zunehmend an Bedeutung verlieren. Unter der Annahme, dass Korngrenzendiffusion der dominierende Mechanismus ist, wurde aus isothermen Spannungsrelaxationskurven (bei 100 °C, 120 °C und 140 °C) die Aktivierungsenergie bestimmt. Die beobachtete Abhängigkeit von der Schichtdicke zeigte, dass auch Versetzungsbewegungen bei der Interpretation von Spannungsrelaxationskurven in diesen Temperaturbereichen zu berücksichtigen sind. Eine Extrapolation der Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion ergab einen Wert bis zu 1,3 eV, der gegenüber Kupfer mit ca. 1,0 eV erhöht ist. Auch die Versetzungsbewegung sowie die Härtungsmechanismen bei Cu(Ag)-Schichten wurden diskutiert. Die Steigerung der Festigkeit, die gegenüber reinen Kupferschichten erzielt wurde, konnte weder durch Mischkristall-, noch durch Ausscheidungshärtung erklärt werden. Vielmehr ist ein Härtungseffekt durch kohärente Zwillingsgrenzen denkbar.

Die Untersuchung des Elektromigrationsverhaltens erfolgte an *damascene-Blech*-Strukturen. Hierfür wurden eine geeignete Architektur sowie ein entsprechender technologischer Prozess zur Herstellung dieser Strukturen entwickelt und erprobt. *Blech*-Strukturen wurden mit TaN/Ta/TaN- und TaN/Ta-Unterlagesystem gefertigt und thermoelektrisch belastet. Strukturen mit TaN/Ta/TaN-System zeigten Massetransportphänomene, die eher thermisch und weniger durch den elektrischen Strom verursacht werden, wie Experimente unter Wechselstrombelastung belegen. Bei Proben mit TaN/Ta-Unterlage dominiert hingegen die Elektromigration. Bei den Untersuchungen ergaben sich Hinweise auf eine Entmischung der Legierung unter Stromfluss, wobei Silber, in Übereinstimmung mit der Literatur, langsamer diffundieren würde. Das *Blech*-Produkt scheint bei Cu(Ag)-Schichten tendenziell gegenüber Kupfer erhöht zu sein, allerdings zeigte eine erste Bestimmung der Aktivierungsenergie, dass diese mit 0,7 eV sogar unter den für Kupfer bestimmten Werten blieb. Der sichere Nachweis einer gesteigerten Elektromigrationsresistenz durch Zulegieren von Silber zu Kupfer bleibt somit offen.

SCHLUSSFOLGERUNGEN UND VORSCHLÄGE FÜR DIE ZUKÜNFTIGE FORSCHUNG

Die vorliegende Arbeit ist eine Basis für die zukünftige Forschung an Kupferlegierungen und insbesondere am System Cu(Ag). Auf Grund der großen Breite der Thematik verbleiben Nebenaspekte, die nicht oder nur unzureichend berücksichtigt werden konnten. Durch die Untersuchungen ergaben sich darüber hinaus zahlreiche neue Fragestellungen.

Bei der Herstellung der Cu(Ag)-Schichten ist eine Optimierung der elektrochemischen Abscheidung hinsichtlich der Verringerung von Rauheit und Porosität für eine industrielle Anwendung erforderlich. Grundlage ist eine verbesserte Additivkomposition. Konkurrierende Verfahren wie EL-ECD, das Legieren der Kupferkeimschicht durch PVD-Techniken aber auch das Abscheiden von Multischichten mit Legierungsbildung nach einer Temperung erscheinen in diesem Zusammenhang auch aussichtsreich.

In Verbindung mit der Untersuchung der thermomechanischen Eigenschaften ist insbesondere der Effekt von Silber auf die Ausbildung von Zwillingsgrenzen bzw. auf die Stapelfehlerenergie von Interesse. Entscheidend sind neben der Häufigkeit auch der Abstand der kohärenten Zwillingsgrenzen. Derartige Untersuchungen, z.B. mit TEM, könnten die Frage beantworten, inwieweit der vorgeschlagene Härtungsmechanismus durch Zwillingsbildung bei Cu(Ag)-Schichten relevant ist.

Schichten mit unterschiedlichem $\frac{d}{h_f}$ -Verhältnis hergestellt mit anderen Verfahren, wie PVD, bzw. auch anderen Materialien, wie Al, könnten verwendet werden, um die Berechnungsvorschrift für den Korrelationsfaktor Λ weiter zu prüfen und zu präzisieren. Darüber hinaus könnte durch Einführung von Strukturfaktoren auch eine Beschreibung für nicht- bzw. teilkolumnare Systeme erfolgen. Für die weitere Interpretation der Spannungs-Temperaturzyklen ist es unerlässlich, die Versetzungsbewegung stärker zu berücksichtigen. Das Aufbringen einer dünnen Deckschicht mit dichter Grenzfläche (Hemmung der Oberflächendiffusion) kann nicht nur die Rolle der Versetzungen näher beleuchten, sondern auch die durchgeführte Zerlegung in die einzelnen Spannungskomponenten bestätigen bzw. widerlegen. Des Weiteren muss eine Versetzungsbewegung in die Bestimmung der Aktivierungsenergie aus Spannungsrelaxationskurven einbezogen werden. Um einerseits das Huang-Modell weiter zu testen und andererseits die durchgeführte Extrapolation zu prüfen, sollten Schichten mit Dicken unter 250 nm gemäß den durchgeführten Untersuchungen analysiert werden. Zur Herstellung derartiger Schichten scheint speziell die PVD-Technik geeignet zu sein, da keine Kupferkeimschicht benötigt wird.

Um störende Effekte auf die Spannungsmessung ausschließen zu können, kann darüber hinaus auf eine Barrierschicht verzichtet werden bzw. sollte diese deutlich geringer ausfallen als bei den dargestellten Untersuchungen (< 10 nm). Bezüglich der geringen elastischen Konstanten sind Referenzmessungen, z.B. durch Indentermethoden, Bulge-Tests oder Zugversuche an freistehenden Schichten durchführbar. Bei Bestätigung der vorliegenden Messergebnisse können darüber hinaus die Porendichte und -verteilung näher charakterisiert werden.

Den zentralen Punkt der weiteren Untersuchungen bilden Elektromigrationsexperimente. Hierbei ist es unerlässlich, die Oberfläche der Teststrukturen zu passivieren. Die Experimente mit passivierten Strukturen sollten in Kombination mit einer weiteren Minimierung der experimentellen Fehler eine bessere Bestimmung des *Blech*-Produktes ermöglichen. Zur Minimierung der experimentellen Fehler ist die Bestimmung der wahren Segmenttemperatur zu optimieren, aber auch die Stromdichte durch individuellere Bestimmung der jeweiligen Querschnitte zu präzisieren. Wird die Tendenz einer Verbesserung der Elektromigration durch Legierungsbildung bestätigt, so sollte auch der Silbergehalt variiert werden. Des Weiteren kann mit der Bestimmung der Lebensdauer begonnen werden. Diese, auf Grund der erforderlichen Statistik, äußerst umfangreichen und entsprechend aufwändigen Experimente sollten ebenfalls an passivierten Strukturen stattfinden, um die Relevanz für industrielle Anwendungen zu gewährleisten. Die im Rahmen der Arbeit entwickelten *Blech*-Strukturen können auch verwendet werden, um systematisch Elektromigrationsexperimente an anderen Legierungssystemen vornehmen zu können. Auf Grund der breiten Gräben können zur Füllung prinzipiell auch PVD- und CVD-Techniken angewandt werden. Neben der gezielten Zugabe von Legierungselementen ist allerdings auch die Wirkung von verschiedenen Verunreinigungen auf das Elektromigrationsverhalten von hoher Relevanz. Insbesondere das Element Schwefel ist hierbei von Interesse, da dieses die Elektromigrationsresistenz eventuell erhöhen könnte.

Danksagung

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum von Januar 2003 bis April 2006 am Leibniz-Institut für Festkörper- und Werkstoffforschung Dresden angefertigt.

Mein Dank gilt allen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Insbesondere danke ich Herrn Prof. Dr. K. Wetzig, Herrn Dr. S. Menzel und Herrn Dr. T. Gemming für die Bereitstellung des Promotionsthemas und die Betreuung der Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. K. Wetzig für die Übernahme des Gutachtens.

Herrn Prof. Dr. R. Spolenak danke ich für anregende Hinweise sowie die Erstellung eines Gutachtens.

Herrn Prof. Dr. W. Zahn spreche ich meinen Dank für die Vermittlung der Promotionsstelle, für sein Interesse am Fortgang der Arbeit und für das Anfertigen eines Gutachtens aus.

Der Studienstiftung des deutschen Volkes danke ich für die finanzielle und ideelle Förderung im Rahmen des Promotionsstipendiums.

Für die Unterstützung bei der Schichtherstellung sowie bei der chemischen Analytik bedanke ich mich recht herzlich bei der Abteilung 33. Insbesondere möchte ich Herrn Dr. J. Acker, Herrn Dr. V. Hoffmann, Frau A. Voß, Frau I. Wetzig, und Herrn M. Stangl danken.

Für die tatkräftige Unterstützung, die ausgezeichnete Zusammenarbeit und für die anregenden Diskussionen insbesondere bei der Herstellung der *Blech*-Strukturen danke ich recht herzlich Herrn A. Jahn, Herrn U. Merkel, Herrn D. Zeidler, Herrn Dr. C. Wenzel und Herrn Prof. Dr. J.W. Bartha (IHM der TU Dresden).

Ich danke auch Herrn Dr. T. Goedsche, Abt. 71 sowie Abt. 72 für die Hilfe bei der CAD- und Gerätekonstruktion.

Für die Unterstützung bei der experimentellen Methodik danke ich Herrn Dr. T. Gemming, Herrn Dr. M. Hecker, Herrn Dr. R. Hübner, Frau A. Weckbrodt, Herrn Dr. R. Reiche, Herrn Dr. S. Baunack, Herrn D. Reitz, Frau S. Sieber und Frau B. Eichler.

Frau Dr. M. Pekarčíková und Herrn D. Reitz danke ich für das freundschaftliche und angenehme Klima im Büro und für die fachlichen Diskussionen.

Ein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, deren Unterstützung ich mir in dieser Zeit stets gewiss sein konnte.

Erklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus fremden Quellen direkt oder indirekt übernommenen Gedanken sind als solche kenntlich gemacht.

Bei der Auswahl und Auswertung des Materials sowie bei der Herstellung des Manuskripts habe ich Unterstützungsleistungen von folgenden Personen erhalten: Herrn Prof. Dr. Klaus Wetzig, Herrn Dr. Siegfried Menzel.

Weitere Personen waren an der geistigen Herstellung der vorliegenden Arbeit nicht beteiligt. Insbesondere habe ich nicht die Hilfe eines kommerziellen Promotionsberaters in Anspruch genommen. Dritte haben von mir keine geldwerten Leistungen für Arbeiten erhalten, die in Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen. Die Arbeit wurde bisher weder im Inland noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt und ist auch noch nicht veröffentlicht worden.

Ich erkenne die Promotionsordnung der Fakultät Maschinenwesen der Technischen Universität Dresden an.

Dresden, 27. Juni 2006

Steffen Strehle

Literaturverzeichnis

- [1] *International technology roadmap for semiconductors (ITRS): Abschnitt interconnects, Edition 2004.* verfügbar bei: <http://public.itrs.net>
- [2] MURARKA, S.P.: *Metallization - Theory and Practice for VLSI and ULSI.* Butterworth-Heinemann, 1993
- [3] SCHINDLER, G. ; STEINHÖGL, W. ; STEINLESBERGER, G. ; TRAVING, M. ; ENGELHARDT, M.: Scaling of parasitics and delay times in the backend-of-line. In: *Microelectronic Engineering* 70 (2003), S. 7–12
- [4] KOHLRAUSCH, F.: *Praktische Physik, Bd. I-III.* Bd. 24. B.G. Teubner Stuttgart, 1996
- [5] GJOSTEIN, N.A. ; AARONSON, H.I. (Hrsg.): *in: Diffusion (Chap 9).* American Society for Metals, Metals Park, OH, 1973
- [6] BRAUD, F. ; TORRES, J. ; PALLEAU, J. ; MERMET, J.L. ; MOUCHE, M.J.: Ti-diffusion barrier in Cu-based metallization. In: *Applied Surface Science* 91 (1995), S. 251–256
- [7] CHUANG, J.-C. ; TU, S.-L. ; CHEN, M.-C.: Sputter-deposited Mo and reactively sputterdeposited Mo-N films as barrier layers against Cu diffusion. In: *Thin Solid Films* 346 (1999), S. 299–306
- [8] MERCIER, M. ; WEBER, S. ; JACQUES, A. ; HIRABAYASHI, H. ; OHKAWA, H. ; KINOSHITA, M.: Evaluation of sputtered tungsten as diffusion barrier materials for copper. In: *Defect Diffusion Forum* 143-147 (1997), S. 1285–1290
- [9] LAURILA, T. ; ZENG, K. ; KIVILAHTI, J.K. ; MOLARIUS, J. ; SUNI, I.: Failure mechanism of Ta diffusion barrier between Cu and Si. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), S. 3377–3384
- [10] HÜBNER, R. ; HECKER, M. ; MATTERN, N. ; HOFFMANN, V. ; WETZIG, K. ; ENGELMANN, H.-J. ; ZSCHECH, E.: Comparison of the annealing behavior of thin Ta films deposited onto Si and SiO₂ substrates. In: *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 379 (2004), Nr. 4, S. 568–575
- [11] RIEDEL, S. ; SCHULZ, S.E. ; BAUMANN, J. ; RENNAU, M. ; GESSNER, T.: Influence of different treatment techniques on the barrier properties of MOCVD TiN against copper diffusion. In: *Microelectronic Engineering* 55 (2002), S. 13–218
- [12] HECKER, M. ; FISCHER, D. ; HOFFMANN, V. ; ENGELMANN, H.-J. ; VOSS, A. ; MATTERN, N. ; WENZEL, C. ; VOGT, C. ; ZSCHECH, E.: Effect of annealing on the microstructure of ultrathin tungsten nitride diffusion barriers for copper metallization. In: *Microelectronic Engineering* 64 (2002), S. 269–277
- [13] HÜBNER, R. ; HECKER, M. ; MATTERN, N. ; HOFFMANN, V. ; WETZIG, K. ; WENGER, C. ; ENGELMANN, H.-J. ; WENZEL, C. ; ZSCHECH, E. ; BARTHA, J.W.: Structure and thermal stability of graded Ta-TaN diffusion barriers between Cu and SiO₂. In: *Thin Solid Films* 437 (2003), S. 248–256
- [14] NO, J.-T. ; OH, J.-H. ; LEE, C.: Evaluation of Ti-Si-N as a diffusion barrier between copper and silicon. In: *Materials Chemistry and Physics* 63 (2000), S. 44–49
- [15] LAI, L. W. ; CHEN, J. S. ; HSU, W.-S.: Influence of Ta/Si atomic ratio on the interdiffusion between Ta-Si-N and Cu at elevated temperature. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), S. 5396–5398
- [16] HÜBNER, R. ; HECKER, M. ; MATTERN, N. ; VOSS, A. ; ACKER, J. ; HOFFMANN, V. ; WETZIG, K. ; ENGELMANN, H.-J. ; ZSCHECH, E. ; HEUER, H. ; WENZEL, Ch.: Influence of nitrogen content on the crystallization behavior of thin Ta-Si-N diffusion barriers. In: *Thin Solid Films* 468 (2004), S. 183–192
- [17] HÜBNER, R.: *Dünne tantalbasierte Diffusionsbarrieren für die Kupfer-Leitbahntechnologie: Thermische Stabilität, Ausfallmechanismen und Einfluss auf die Mikrostruktur des Metallisierungsmaterials,* TU Dresden, Diss., 2004

- [18] SUBRAMANIAN, P.R. ; LAUGHLIN, D.E.: The Cu-Ta (Copper-Tantalum) System. In: *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* 10 (1989), S. 652–655
- [19] KAUFMAN, L.: Coupled thermochemical and phase diagram data for tantalum based binary alloys. In: *Calphad* 15 (1991), S. 243–259
- [20] BEVELO, A. J. ; CAMPISI, G. J. ; SHANKS, H. R. ; SCHMIDT, F.A.: Effectiveness of SiO₂ for preventing silicon-metal reactions at high temperatures. In: *Journal of Applied Physics* 51 (1980), S. 5390–5395
- [21] SMIRNOV, Yu. M. ; FINKEL, V. A.: Crystal structure of tantalum, niobium, and vanadium at 110–400°K. In: *Soviet Physics JETP* 22 (1966), S. 750–753
- [22] ARAKCHEEVA, A. ; CHAPUIS, G. ; GRINEVITCH, V.: The self-hosting structure of β -Ta. In: *Acta Crystallographica B* 58 (2002), S. 1–7
- [23] BAKER, P. N.: Preparation and properties of tantalum thin films. In: *Thin Solid Films* 14 (1972), S. 3–25
- [24] HOLLOWAY, K. ; FRYER, P. M.: Tantalum as a diffusion barrier between copper and silicon. In: *Applied Physics Letters* 57 (1990), S. 1736–1738
- [25] LIU, L. ; WANG, H.: Annealing effects of tantalum films on Si and SiO₂/Si substrates in various vacuums. In: *Journal of Applied Physics* 90 (2001), S. 416–420
- [26] FISCHER, D. ; MEISSNER, O. ; BENDJUS, B. ; SCHREIBER, J. ; STAVREV, M. ; WENZEL, C.: AFM characterization of Ta-based diffusion barriers for use in future semiconductor metallization. In: *Surface and Interface Analysis* 97 (1995), S. 522–528
- [27] GREENWOOD, N. N. ; EARNSHAW, A.: *Chemie der Elemente*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Basel, Cambridge, New York, 1990
- [28] STAVREV, M. ; FISCHER, D. ; WENZEL, C. ; DRESCHER, K. ; MATTERN, N.: Crystallographic and morphological characterization of reactively sputtered Ta, Ta-N and Ta-N-O thin films. In: *Thin Solid Films* 307 (1997), S. 79–88
- [29] LANE, M. ; DAUSKARDT, R. H. ; KRISHNA, N. ; HASHIM, I.: Adhesion and reliability of copper interconnects with Ta and TaN barrier layers. In: *Journal of Materials Research* 15 (2000), S. 203–211
- [30] BAIOCCHI, F. A. ; LIFSHITZ, N. ; SHENG, T. T. ; MURARKA, S. P.: Equilibration of nonstoichiometric Ta-Si deposits on polycrystalline silicon at high temperatures. In: *Journal of Applied Physics* 88 (1964), S. 6490–6495
- [31] SUH, Y.-S. ; HEUSS, G. P. ; MISRA, V. ; PARK, D.-G. ; LIM, K.-Y.: Thermal stability of TaSixNy films deposited by reactive sputtering on SiO₂. In: *Journal of Electrochemical Society* 150 (2003), S. F79–F82
- [32] RAMASWAMY, G. ; RAYCHAUDHURIYK, A.K. ; GOSWAMIZ, J. ; SHIVASHANKARZ, S.A.: Large deviation from Matthiessen's rule in chemical vapour deposited copper films and its correlation with nanostructure. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 30 (1997), S. L5–L9
- [33] FUCHS, K.: The conductivity of thin metallic films according to the electron theory of metals. In: *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 34 (1938), S. 100–108
- [34] SONDEHEIMER, E.H.: The mean free path of electrons in metals. In: *Advances in Physics* 1 (1952), S. 1–43
- [35] MAYADAS, A.F. ; SHATZKES, M.: Electrical-resistivity model for polycrystalline films: the case of arbitrary reflection at external surfaces. In: *Physical Review B* 1 (1970), S. 1382–1389
- [36] MANNAN, K.M. ; KARIM, K.R.: Grain boundary contribution to the electrical conductivity of polycrystalline Cu films. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 5 (1975), S. 1687–1693
- [37] STEINHÖGL, W. ; SCHINDLER, G. ; STEINLESBERGER, G. ; ENGELHARDT, G.: Size-dependent resistivity of metallic wires in the mesoscopic range. In: *Physical Review B* 66 (2002), S. 075414–1 – 075414–4
- [38] CHAMBERS, R.G.: The conductivity of thin wires in a magnetic field. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 202 (1950), S. 378–394
- [39] D'HEURLE, F.M. ; ROSENBERG, R.: Electromigration in thin films. In: *Phys. Thin Films* 7 (1973), S. 257–310
- [40] TU, K.N.: Recent advances on electromigration in very-large-scale-integration of interconnects. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), S. 5451–5473
- [41] ARZT, E. ; KRAFT, O. ; SPOLENAK, R. ; JOO, Y.-C.: Physical Metallurgy of Electromigration: Failure Mechanisms in Miniaturized Conductor Lines. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 87 (1996), S. 934–942
- [42] HUMMEL, R.E.: Electromigration and related failure mechanisms in integrated circuit interconnects. In: *International Materials Reviews* 39 (1994), Nr. 3, S. 97–111

- [43] DEKKER, J.P. ; LODDER, A.: Theory for the electromigration wind force in dilute alloys. In: *Physical Review B* 56 (1997), Nr. 19, S. 12167–12177
- [44] SORBELLO, R.S. ; LODDER, A. ; HOVING, S.J.: Finite-cluster description of electromigration. In: *Physical Review B* 25 (1982), S. 6178–6187
- [45] HUNTINGTON, H. B. ; GRONE, A. R.: Current-induced marker motion in gold wires. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 20 (1961), Nr. 1-2, S. 76–87
- [46] SULLIVAN, G.A.: Search for reversal in copper electromigration. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 28 (1967), S. 347–350
- [47] PATIL, H. R. ; HUNTINGTON, H.B.: Electromigration and associated void formation in silver. In: *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 31 (1970), Nr. 3, S. 415–574
- [48] LLOYD, J.R.: Electromigration and mechanical stress. In: *Microelectronic Engineering* 49 (1999), S. 51–64
- [49] LLOYD, J.R.: Electromigration in integrated circuit conductors. In: *Journal of Physics D: Applied Physics* 32 (1999), S. R109–R118
- [50] LLOYD, J. R.: Electromigration failure. In: *Journal of Applied Physics* 69 (1991), Nr. 11, S. 7601–7604
- [51] ANDLEIGH, V.K. ; SRIKAR, V.T. ; PARK, Y.J. ; THOMPSON, C.V.: Mechanism maps for electromigration-induced failure of metal and alloy interconnects. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 12, S. 6737–6745
- [52] PARK, Y.-J. ; ANDLEIGH, V.K. ; THOMPSON, C.V.: Simulations of stress evolution and the current density scaling of electromigration-induced failure times in pure and alloyed interconnects. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 3546–3555
- [53] BLECH, I.A.: Electromigration in thin aluminium films on titanium nitride. In: *Journal of Applied Physics* 47 (1976), S. 1203–1208
- [54] GALL, M. ; MÜLLER, J. ; JAWARANI, D. ; CAPASSO, C. ; HERNANDEZ, R. ; KAWASAKI, H.: Critical length and resistance saturation effects in Al(Cu) interconnects. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 516, 1998, S. 231–236
- [55] KÖTTER, T.: *Gefügeeinfluß auf das Elektromigrationsverhalten von Kupferleitbahnen für höchstintegrierte Schaltungen*, TU Dresden, Diss., 2002
- [56] ARZT, E. ; KRAFT, O. ; MÖCKEL, U.E.: Electromigration damage in conductor lines: Recent progress in microscopic observation and mechanistic modelling. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 338, 1994, S. 397–408
- [57] SANCHEZ, Jr. J. ; KRAFT, O. ; ARZT, E.: Electromigration induced transgranular slit failures in near bamboo Al and Al-2In: *Applied Physics Letters* 61 (1992), Nr. 26, S. 3121–3123
- [58] NIX, W.D. ; ARZT, E.: On void nucleation and growth in metal interconnect lines under electromigration conditions. In: *Metallurgical Transactions A* 23 (1992), S. 2007–2013
- [59] LLOYD, J.R. ; SMITH, P.M.: The effect of passivation thickness on the electromigration lifetime of Al/Cu thin film conductors. In: *Journal of Vacuum Science and Technology A* 1 (1983), S. 455–458
- [60] HOROWITZ, S.J. ; BLECH, I.A.: Electromigration in Al/Cu/Al films observed by transmission electron microscopy. In: *Materials Science and Engineering* 10 (1972), S. 169–174
- [61] HOROWITZ, S.J. ; BLECH, I.A.: The incubation time for hole formation due to electromigration in Al and Al/Cu/Al thin films. In: *Journal of Electronic Materials* 4 (1975), S. 1171–1180
- [62] ROSENBERG, R. ; OHRING, M.: Void Formation and Growth During Electromigration in Thin Films. In: *Journal of Applied Physics* 42 (1971), S. 5671–5679
- [63] SPOLENAK, R. ; KRAFT, O. ; ARZT, E.: Effects of alloying elements on electromigration. In: *Microelectronics Reliability* 38 (1998), S. 1015–1020
- [64] BLECH, I.A. ; HERRING, C.: Stress generation by electromigration. In: *Applied Physics Letters* 29 (1976), S. 131–133
- [65] BLECH, I.A. ; TAI, K.L.: Measurement of stress gradients generated by electromigration. In: *Applied Physics Letters* 30 (1977), S. 387–389
- [66] BLECH, I.A.: Stress effects in electromigration. In: *Proceedings of the Electrochemical Society*, 1985, S. 85–86
- [67] KORHONEN, M. A. ; BØRGESSEN, P. ; TU, K.N. T. ; LI, C.Y.: Stress evolution due to electromigration in confined metal lines. In: *Journal of Applied Physics* 73 (1993), Nr. 8, S. 3790–3799

- [68] CLEMENT, J. J.: Reliability analysis for encapsulated interconnect lines under dc and pulsed dc current using a continuum electromigration transport model. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 12, S. 5991–6000
- [69] KORHONEN, M.A. ; LIU, T. ; BROWN, D.D. ; LI, C.-Y.: Stress and alloying effects in electromigration. In: *Stress induced phenomena in metallization*, 1996, S. 117–130
- [70] PARK, Y.J. ; THOMPSON, C.V.: The effects of the stress dependence of atomic diffusivity on stress evolution due to electromigration. In: *Journal of Applied Physics* 82 (1997), Nr. 9, S. 4277–4281
- [71] LLOYD, J.R. ; CLEMENT, J.J.: Electromigration in copper conductors. In: *Thin Solid Films* 262 (1995), S. 135–141
- [72] SULLIVAN, T.D.: Thermal dependence of voiding in narrow aluminum microelectronic interconnects. In: *Applied Physics Letters* 55 (1989), S. 2399–2401
- [73] YEH, E.C.C. ; TU, K.N.: Effects of contact resistance and film thickness on current crowding and the critical product of electromigration in Blech structures. In: *Journal of Applied Physics* 89 (2001), Nr. 6, S. 3203–3208
- [74] WANG, S.-Y. ; WANG, W. ; LU, Z.H.: Asynchronous-pulse ultrasonic spray pyrolysis deposition of Cu_xS ($x=1,2$) thin films. In: *Materials Science and Engineering B* 103 (2003), S. 184–188
- [75] SCHOEN, J. M.: A model of electromigration failure under pulsed condition. In: *Journal of Applied Physics* 51 (1980), Nr. 1, S. 508–512
- [76] KNOWLTON, B.D. ; CLEMENT, J.J. ; THOMPSON, C.V.: Simulation of the effects of the grain structure and grain growth on electromigration and the reliability of interconnects. In: *Journal of Applied Physics* 81 (1997), Nr. 9, S. 6073–6080
- [77] VAIDYA, S. ; SINHA, A.K.: Effect of texture and grain structure on electromigration in Al 0.5 In: *Thin Solid Films* 75 (1981), S. 253–259
- [78] GUPTA, D.: Influence of solute segregation on grain-boundary energy and self-diffusion. In: *Metallurgical Transactions A* 8 (1977), S. 1431–1438
- [79] GUPTA, D. ; HU, C.-K. ; LEE, K.L.: Grain boundary diffusion and electromigration in Cu-Sn alloy thin films and their VLSI interconnects. In: *Defect and Diffusion Forum*, 1997, S. 1397–1406
- [80] BLECH, I.A.: Copper electromigration in aluminium. In: *Journal of Applied Physics* 48 (1977), Nr. 2, S. 473–477
- [81] ZEHE, A.: Prediction of electromigration-void formation in copper conductors based on the electron configuration of matrix and solute atoms. In: *Microelectronics Reliability* 42 (2002), S. 1849–1855
- [82] ZEHE, A.: Suppressed vacancy coalescence in dilute interconnect alloys exposed to electromigration. In: *Materials Letters* 57 (2003), S. 3729–3734
- [83] SAARINEN, K. ; NISSILÄ, J. ; KAUPPINEN, H. ; HAKALA, M. ; PUSKA, J. ; HAUTOJÄRVI, P. ; CORBEL, C.: Identification of Vacancy-Impurity Complexes in Highly n-Type Si. In: *Physical Review Letters* 82 (1999), S. 1883–1886
- [84] RAMAMOORTHY, M. ; PANTELIDES, S.T.: Complex Dynamical Phenomena in Heavily Arsenic Doped Silicon. In: *Physical Review Letters* 76 (1996), S. 4753–4756
- [85] GLICKMAN, E. ; MOLOTSKII, M.: On the effect of grain boundary segregation on electromigration driving force in thin metal films. In: *Materials Letters* 26 (1996), S. 65–68
- [86] STRAUB, A.: *Factors Influencing the critical product in electromigration*, Universität Stuttgart, Diss., 2000
- [87] SPOLENAK, R.: *Alloying Effects in Electromigration*, Universität Stuttgart, Diss., 1999
- [88] GLICKMANN, E. ; NATHAN, M.: On the unusual electromigration behavior of copper interconnects. In: *Journal of Applied Physics* 80 (1996), S. 3782–3791
- [89] LEE, K.D. ; OGAWA, E.T. ; MATSUHASHI, H. ; JUSTISON, P.R. ; KO, K.-S. ; HO, P.S. ; BLASCHKE, V.A.: Electromigration critical length effect in Cu/oxide dual-damascene interconnects. In: *Applied Physics Letters* 79 (2001), Nr. 20, S. 3236–3238
- [90] LEE, K.L. ; HU, C.K. ; TU, K.N.: In situ scanning electron microscope comparison studies on electromigration of Cu and Cu(Sn) alloys for advanced chip interconnects. In: *Journal of Applied Physics* 78 (1995), S. 4428–4437
- [91] HU, C.-K. ; LUTHER, B. ; KAUFMAN, F.B. ; HUMMEL, J. ; UZOH, C. ; PEARSON, D.J.: Copper interconnection integration and reliability. In: *Thin Solid Films* 262 (1995), S. 84–92
- [92] HU, C.K. ; HARPER, J.M.E.: Copper interconnections and reliability. In: *Materials Chemistry and Physics* 52 (1998), S. 5–16

- [93] NIX, W.D.: Mechanical properties of thin films. In: *Metallurgical Transactions A* 20 (1989), S. 2217–2245
- [94] CAMPBELL, D.S.: *Handbook of Thin Film Technology*. McGraw-Hill, New York, 1970
- [95] KOCH, R.: The intrinsic stress of polycrystalline and epitaxial thin metal films. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 6 (1994), S. 9519–9550
- [96] GOTTSTEIN, G.: *Physikalische Grundlagen der Materialkunde*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1998
- [97] VENKATRAMAN, R. ; BRAVMAN, J.C.: Separation of thickness and grain boundary strengthening effects in Al thin films on Si. In: *Journal of Materials Research* 7 (1992), S. 2040–2048
- [98] WEIHNACHT, V.: *Besonderheiten der mechanischen Eigenschaften und der Mikrostruktur dünner, polykristalliner Kupferschichten*, TU Dresden, Diss., 2001
- [99] KELLER, R.M.: *Thermomechanisches Verhalten und Mikrostruktur dünner, polykristalliner Kupferschichten*, Universität Stuttgart, Diss., 1996
- [100] ARZT, E.: Size effects in materials due to microstructural and dimensional constraints: a comparative review. In: *Acta materialia* 46 (1998), Nr. 16, S. 5611–5626
- [101] VON BLANCKENHAGEN, B.: *Versetzungen in dünnen Metallschichten*, Universität Stuttgart, Diss., 2002
- [102] FREUND, L.B.: The stability of a dislocation threading a strained layer on a substrate. In: *Journal of Applied Mechanics* 54 (1987), S. 553–557
- [103] MURAKAMI, M.: Strain Relaxation Mechanisms in Thin Films. In: *CRC Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 11 (1984), Nr. 4, S. 317–354
- [104] RONAY, M.: Yield stress of thin f.c.c. polycrystalline metal films bonded to rigid substrates. In: *Philosophical Magazine A* 40 (1979), Nr. 2, S. 145–160
- [105] CHAUDHARI, P.: Plastic properties of polycrystalline thin films on a substrate. In: *Philosophical Magazine A* 39 (1979), Nr. 4, S. 507–516
- [106] THOMPSON, C.V.: The yield stress of polycrystalline thin films. In: *Journal of Materials Research* 8 (1993), S. 237–238
- [107] NIX, W.D.: Yielding and strain hardening of thin metal films on substrates. In: *Scripta Materialia* 39 (1998), S. 545–554
- [108] THOULESS, M.D. ; GUPTA, J. ; HARPER, J.M.E.: Stress development and relaxation in copper films during thermal cycling. In: *Journal of Materials Research* 8 (1993), S. 1845–1852
- [109] MURAKAMI, M.: Deformation in thin films by thermal strain. In: *Journal of Vacuum Science Technology A* 9 (1991), Nr. 4, S. 2469–2476
- [110] VENKATRAMAN, R.: Plasticity, microstructure and the thermal dependence of flow stresses in aluminum thin film interconnects. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings Vol. 338*, 1994
- [111] ASHBY, M.F.: A first report on deformation-mechanism maps. In: *Acta metallurgica* 20 (1972), S. 887–897
- [112] FROST, H.J. ; ASHBY, M.F.: *Deformation-mechanism maps: The plasticity and creep of metals and ceramics*. Pergamon Press, 1982 (ISBN: 0-08-029338-7)
- [113] KELLER, R.M. ; BAKER, S.P. ; ARZT, E.: Stress-temperature behavior of unpassivated thin copper films. In: *Acta materialia* 47 (1999), S. 415–426
- [114] MISHIN, Y.: 50 Years of grain boundary diffusion: What do we know about it today? In: *Defect and Diffusion Forum* Bd. 194-199, 2001, S. 1113–1126
- [115] MISHIN, Y. ; HERZIG, Chr. ; BERNARDINI, J. ; GUST, W.: Grain boundary diffusion: fundamentals to recent developments. In: *International Materials Reviews* 42 (1997), Nr. 4, S. 155–178
- [116] COBLE, R.L.: A model for boundary diffusion controlled creep in polycrystalline materials. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), S. 1679–1682
- [117] GIBBS, G.B.: Diffusion creep of a thin foil. In: *Philosophical Magazine* 13 (1965), S. 589–593
- [118] JACKSON, M.S. ; LI, C.Y.: Stress relaxation and hillock growth in thin films. In: *Acta metallurgica* 30 (1982), S. 1993–2000
- [119] TURLO, J.F.: *Deformation behavior of thin aluminum films on silicon substrates*, Stanford University, Diss., 1992

- [120] DOERNER, M.F. ; NIX, W.D.: Stresses and deformation processes in thin films on substrates. In: *CRC Critical Reviews in Solid State and Material Sciences* 14 (1988), Nr. 3, S. 225–267
- [121] THOULESS, M.D.: Effect of surface diffusion on the creep of thin films and sintered arrays of particles. In: *Acta materialia* 41 (1993), Nr. 4, S. 1057–1064
- [122] GAO, H. ; ZHANG, L. ; NIX, W.D. ; THOMPSON, C.V. ; ARZT, E.: Crack-like grain-boundary diffusion wedges in thin metal films. In: *Acta materialia* 47 (1999), S. 2865–2878
- [123] ZHANG, L. ; GAO, H.: Coupled grain boundary and surface diffusion in a polycrystalline thin film constrained by substrate. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 93 (2002), S. 417–427
- [124] GAN, D.W. ; HUANG, R. ; HO, P.S. ; LEU, J. ; SCHERBAN, T.: Isothermal stress relaxation in electroplated Cu films : Part I: Mass transport measurements. In: *To be published*
- [125] HUANG, R. ; GAN, D.W. ; HO, P.S.: Isothermal stress relaxation in electroplated Cu films. Part II: Kinetic modeling. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), S. 103532–1 – 103532–9
- [126] VINCI, R.P. ; ZIELINSKI, E.M. ; BRAVMAN, J.C.: Thermal strain and stress in copper thin films. In: *Thin Solid Films* 262 (1995), S. 142–153
- [127] HERRING, C.: Diffusional Viscosity of a Polycrystalline Solid. In: *Journal of Applied Physics* 21 (1950), Nr. 5, S. 437–445
- [128] DIETER, G.E.: *Mechanical Metallurgy*. 3. Auflage. McGraw-Hill, 1986 (ISBN: 0070168938)
- [129] ARGON, A.S.: *Mechanical properties of single phase crystalline media: Deformation at low temperatures*. Elsevier Science, Amsterdam, 1996
- [130] HIRTH, J.P. ; LOTHE, J.: *Theory of Dislocations*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1968
- [131] MÜLLNER, P. ; ARZT, E.: Observation of dislocation disappearance in aluminum thin films and consequences for thin film properties. In: *Materials Research Society symposium proceedings* 505, 1997
- [132] WEISS, D.: *Deformation Mechanisms in Pure and Alloyed Copper Films*, Universität Stuttgart, Diss., 2000
- [133] VOLKERT, C.A. ; ALOFS, C.F. ; LIEFTING, J.R.: Deformation mechanisms of Al films on oxidized Si wafers. In: *Journal of Materials Research* 9 (1994), S. 1147–1155
- [134] VENKATRAMAN, R.: *Plasticity and flow stresses in aluminum thin films on silicon*, Stanford University, Diss., 1992
- [135] VINCI, R.P.: *Thermal strains and stresses in copper thin films and microelectronic interconnect structures*, Stanford University, Diss., 1994
- [136] MURARKA, S.P. ; VERNER, I.V. ; GUTMANN, R. J.: *Copper - fundamental mechanisms for microelectronic applications*. John Wiley & Sons Ltd, 2000 (ISBN: 0-471-25256)
- [137] GAIDA, B.: *Einführung in die Galvanotechnik*. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau/Württ., 1999
- [138] HOFFMANN, R.: *Chemie für die Galvanotechnik*. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau/Württ., 1993
- [139] KANANI, N.: *Kupferschichten: Abscheidung, Eigenschaften, Anwendungen*. Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung, Eugen G. Leuze Verlag, 2000
- [140] GAIDA, B. ; ASSMANN, K.: *Technologie der Galvanotechnik*. Eugen G. Leuze Verlag, Bad Saulgau/Württ., 1996
- [141] KIM, S.K. ; KIM, J.J.: Superfilling Evolution in Cu Electrodeposition. In: *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (2004), Nr. 9, S. 98–100
- [142] MOFFAT, T. P. ; BONEVICH, J. E. ; HUBER, W. H. ; STANISHEVSKY, A. ; KELLY, D.R. ; STAFFORD, G. R. ; JOSSELL, D.: Superconformal electrodeposition of copper in 500-90 nm features. In: *Journal of the Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 12, S. 4524–4535
- [143] DUBIN, V.M. ; BREWER, R.R. ; SIMKA, H. ; SHANKAR, S.: Characterization and control of Cu electroplating chemistries for on-chip Metallization. In: *Future Fab International* 13 (2001), S. 244–251
- [144] FRANK, A. ; BARD, A.J.: The Decomposition of the Sulfonate Additive Sulfopropyl Sulfonate in Acid Copper Electroplating Chemistries. In: *Journal of Electrochemical Society* 150 (2003), S. C244–C250
- [145] GOLDBACH, S. ; MESSING, W. ; DAENEN, T. ; LAPICQUE, F.: Coupled effects of chloride ions and branch chained polypropylene ether LP-1 on the electrochemical deposition of copper from sulfate solutions. In: *Electrochimica Acta* 44 (1998), S. 323–335

- [146] KONDO, K. ; YAMAKAWA, N. ; TANAKA, Z. ; HAYASHI, K.: Copper damascene electrodeposition and additives. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 559 (2003), S. 137–142
- [147] MOFFAT, T.P. ; WHEELER, D. ; JOSELL, D.: Electrodeposition of copper in the SPS-PEG-Cl additive system: I. Kinetic measurements: influence of SPS. In: *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004), Nr. 4, S. C262–C271
- [148] KANG, M. ; GEWIRTH, A.A.: Influence of additives on copper electrodeposition on physical vapor deposited (PVD) copper substrates. In: *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 6, S. C426–C434
- [149] CAO, Y. ; TAEPHAISITPHONGSE, P. ; CHALUPA, R. ; WEST, A.C.: Three-Additive Model of Superfilling of Copper. In: *Journal of Electrochemical Society* 148 (2001), S. 466–472
- [150] M., Tan ; HARB, J.N.: Additive Behavior during Copper Electrodeposition in Solutions Containing Cl^- , PEG, and SPS. In: *Journal of The Electrochemical Society* 150 (2003), Nr. 6, S. C420–C425
- [151] ACKERMANN, G. ; JUGELT, W. ; MÖBIUS, H.-H. ; SUSCHKE, H.D. ; WERNER, G.: *Elektrolytgleichgewichte und Elektrochemie*. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Leipzig, 1984
- [152] KELLY, J.J. ; WEST, A.C.: Copper deposition in the presence of polyethylene glycol: I. Quartz crystal microbalance study and II. Electrochemical impedance spectroscopy. In: *Journal of the Electrochemical Society* 145 (1998), Nr. 10, S. 3472–3481
- [153] BONOU, L. ; EYRAUD, M. ; DENOYEL, R. ; MASSIANI, Y.: Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by non-electrochemical measurements. In: *Electrochimica Acta*. 47 (2002), S. 4139–4148
- [154] AKOLKAR, R. ; LANDAUZ, U.: A Time-Dependent Transport-Kinetics Model for Additive Interactions in Copper Interconnect Metallization. In: *Journal of Electrochemical Society* 151 (2004), S. 702–711
- [155] KOH, L.T. ; YOU, G.Z. ; LI, C.Y. ; FOO, P.D.: Investigation of the effects of byproduct components in Cu plating for advanced interconnect metallization. In: *Microelectronics Journal* 33 (2002), S. 229–234
- [156] HEALY, J.P. ; PLETCHER, D.: The chemistry of the additives in an acid copper electroplating bath: Part II. The instability of 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid in the bath on open circuit. In: *Journal of Electroanalytical Chemistry* 1992 (338), S. 167–177
- [157] KOETTER, T.G. ; WENDROCK, H. ; SCHUEHRER, H. ; WENZEL, C. ; WETZIG, K.: Relationship between microstructure and electromigration damage in unpassivated PVD copper damascene interconnects. In: *Microelectronics Reliability* 40 (2000), S. 1295–1299
- [158] PLETEA, M. ; BRUECKNER, W. ; WENDROCK, H. ; KALTOFEN, R.: Stress evolution during and after sputter deposition of Cu thin films onto Si (100) substrates under various sputtering pressures. In: *Journal of Applied Physics* 97 (2005), Nr. 5, S. 54908/1–7
- [159] LEE, J.-H. ; LEE, J.-H. ; HWANG, K.-J. ; KIM, J.-Y. ; SUK, C.-G. ; CHOI, S.-C.: Effects of hydrogen plasma pretreatment on characteristics of copper film deposited by remote plasma CVD using (hfac)Cu(TMVS). In: *Thin Solid Films* 375 (2000), S. 132–136
- [160] KUSCHKE, W.-M. ; KRETSCHMANN, A. ; KELLER, R.-M. ; VINCI, R.P. ; KAUFMANN, C. ; ARZT, E.: Textures of thin copper films. In: *Journal of Materials Research* 13 (1998), Nr. 10, S. 2962–2968
- [161] CHOI, K.-K. ; RHEE, S.-W.: Chemical vapor deposition of copper film from hexafluoroacetylacetonate-Cu(I)vinylcyclohexane. In: *Thin Solid Films* 397 (2001), S. 70–77
- [162] DUBIN, V.M. ; SHACHAM-DIAMAND, Y. ; ZHAO, B. ; VASUDEV, P.K. ; TING, C.H.: Selective and blanket electroless copper deposition for ultralarge scale integration. In: *Journal of the Electrochemical Society* 144 (1997), Nr. 3, S. 898–908
- [163] CHONG, S.P. ; EE, Y.C. ; CHEN, Z. ; LAW, S.B.: Electroless copper seed layer deposition on tantalum nitride barrier film. In: *Surface & Coatings Technology* 198 (2005), S. 287–290
- [164] EE, Y.C. ; CHEN, Z. ; CHAN, L. ; SEE, A.K.H. ; LAW, S.B. ; TEE, K.C. ; ZENG, K.Y. ; SHEN, L.: Effect of processing parameters on electroless Cu seed layer properties. In: *Thin Solid Films* 462–463 (2004), S. 197–201
- [165] SHACHAM-DIAMAND, Y. ; INBERG, Y. ; BOGUSH, N. ; MOSCOVICH, H. ; FREEMAN, A.: Electroless processes for micro- and nanoelectronics. In: *Electrochimica Acta* 48 (2003), S. 2987–2996
- [166] OH, J. ; LEE, J. ; LEE, C.: Plasma pretreatment of the Cu seed layer surface in Cu electroplating. In: *Materials Chemistry and Physics* 73 (2002), S. 227–234

- [167] UENO, K. ; RITZDORF, T. ; GRACE, S.: Seed layer dependence of room-temperature recrystallization in electroplated copper films. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), Nr. 9, S. 4930–4935
- [168] BRUNOLDI, G. ; GUERRIERI, S. ; ALBERICI, S.G. ; RAVIZZA, E. ; TALLARIDA, G. ; WIEMER, C. ; MARANGON, T.: Self-annealing and aging effect characterization on copper seed thin films. In: *Microelectronic Engineering* (2005), S. im Druck
- [169] CHEN, K.W. ; WANG, Y.L. ; CHANG, L. ; LI, F.Y. ; CHANG, S.C.: Investigation of overpotential and seed thickness on damascene copper electroplating. In: *Surface & Coatings Technology* im Druck (2005)
- [170] MOVCHAN, B.A. ; DEMCHSHIN, A.V.: Study of the structure and properties of thick vacuum condensates of nickel, titanium, tungsten, aluminium oxide and zirconium dioxide. In: *Physics of Metals and Metallography* 28 (1969), S. 83–90
- [171] THORNTON, J.A.: Influence of apparatus geometry and deposition conditions on the structure and topography of thick sputtered coatings. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 11 (1974), S. 666–670
- [172] KURTZ, O.: *Das Wachstum von Rhodium auf einer Graphit (0001)- und einer Rhenium (0001)-Oberfläche*, TU Berlin, Diss., 1999
- [173] NAGESWAR, S.: Crystal growth at the cathode. In: *Electrodeposition and Surface Treatment* 3 (1975), Nr. 5-6, S. 417–433
- [174] MARINOV, M.: Effect of ion bombardment on the initial stages of thin film growth. In: *Thin Solid Films* 46 (1977), Nr. 3, S. 267–274
- [175] THORNTON, J.A.: High rate thick film growth. In: *Annual Review of Materials Science* 7 (1977), S. 239–260
- [176] ELTOUKHY, A. H. ; GREENE, J. E.: Ion-bombardment-enhanced diffusion during the growth of sputtered superlattice thin films. In: *Applied Physics Letters* 33 (1978), Nr. 4, S. 343–345
- [177] BALES, G.S. ; REDFIELD, A.C. ; ZANGWILL, A.: Growth Dynamics of Chemical Vapor Deposition. In: *Physical Review Letters* 62 (1989), S. 776–779
- [178] GIGNAC, L.M. ; RODBELL, K.P. ; CABRAL, C. J. ; P.C., Andricacos ; RICE, P.M. ; BEYERS, R.B. ; LOCKE, P.S. ; KLEPEIS, S.J.: Characterization of plated Cu thin film microstructures. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 562, 1999, S. 209–214
- [179] MILITZER, M. ; FREUNDLICH, P. ; BIZZOTTO, D.: Abnormal grain growth in electrochemically deposited Cu films. In: *Material Science Forum* 467-470 (2004), S. 1339–1344
- [180] STANGL, M. ; ACKER, J. ; DITTEL, V. ; GRUNER, W. ; HOFFMANN, V. ; WETZIG, K.: Characterization of electroplated copper self-annealing with investigations focused on incorporated impurities. In: *Microelectronic Engineering* 82 (2005), S. 189–195
- [181] LINGK, C. ; GROSS, M. E.: Recrystallization kinetics of electroplated Cu in damascene trenches at room temperature. In: *Journal of Applied Physics* 84 (1998), Nr. 10, S. 5547–5553
- [182] YOON, M.-S. ; PARK, Y.-J. ; JOO, Y.-C.: Impurity redistributions in electroplated Cu films during self-annealing. In: *Thin Solid Films* 408 (2002), S. 230–235
- [183] STANGL, M. ; DITTEL, V. ; ACKER, J. ; HOFFMANN, V. ; GRUNER, W. ; STREHLE, S. ; WETZIG, K.: Investigation of organic impurities adsorbed on and incorporated into electroplated copper layers. In: *Applied Surface Science*
- [184] LAGRANGE, S. ; BRONGERSMA, S.H. ; JUDELEWICZ, M. ; SAERENS, A. ; VERVOORT, I. ; RICHARD, E. ; PALMANS, R. ; MAEX, K.: Self-annealing characterization of electroplated copper films. In: *Microelectronic Engineering* 50 (2000), S. 449–457
- [185] HAU-RIEGE, S.P. ; C.V., Thompson: In situ transmission electron microscope studies of the kinetics of abnormal grain growth in electroplated copper films. In: *Applied Physics Letters* 76 (2000), S. 309–311
- [186] TEH, W.H. ; KOH, L.T. ; CHEN, S.M. ; XIE, J. ; LI, C.Y. ; FOO, P.D.: Study of microstructure and resistivity evolution for electroplated copper films at near-room temperature. In: *Microelectronics Journal* 32 (2001), S. 579–585
- [187] STANGL, M. ; DITTEL, V. ; ACKER, J. ; HOFFMANN, V. ; GRUNER, W. ; STREHLE, S. ; WETZIG, K.: Investigation of organic impurities adsorbed on and incorporated into electroplated copper layers. In: *Applied Surface Science* 252 (2005), S. 158–161

- [188] HARPER, J.M.E. ; CABRAL, C. J. ; ANDRICACOS, P.C. ; GIGNAC, L. ; NOYAN, I.C. ; RODBELL, K.P. ; HU, C.K.: Mechanisms for microstructure evolution in electroplated copper thin films near room temperature. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), S. 2516–2525
- [189] BRONGERSMA, S.H. ; RICHARD, E. ; VERVOORT, I. ; H., Bender ; VANDERVORST, W. ; S., Lagrange ; BEYER, G. ; MAEX, K.: Two-step room temperature grain growth in electroplated copper. In: *Journal of Applied Physics* 86 (1999), S. 3642–3645
- [190] FROST, H.J. ; THOMPSON, C.V. ; WALTON, D.T.: Simulation of thin film grain structures - II. abnormal grain growth. In: *Acta metallurgica et materialia* 40 (1992), Nr. 4, S. 779–793
- [191] STAFFORD, G.R. ; VAUDIN, M.D. ; MOFFAT, T.P. ; ARMSTRONG, N. ; KELLEY, D.R.: The influence of additives on the room-temperature recrystallization of electrodeposited copper. In: *Conference Proceedings ULSI XV 2000; Materials Research Society*, 2000
- [192] RITZDORF, T. ; CHEN, L. ; FULTON, D. ; DUNDAS, C.: Comparative investigation of plating conditions on the self-annealing of electrochemically deposited copper films. In: *Proceedings of the IEEE 1999 International Interconnect Technology Conference*, 1999
- [193] ZIELINSKI, E.M. ; VINCI, R.P. ; BRAVMAN, J.C.: Effects of barrier layer and annealing on abnormal grain growth in copper thin films. In: *Journal of Applied Physics* 76 (1994), S. 4516–4523
- [194] STANGL, M.: *Elektrochemische Kupferabscheidung: Gefügecharakterisierung und Untersuchungen zum Einbau von Additiven in Kupferschichten*, Westsächsische Hochschule Zwickau (FH), Diplomarbeit, 2004
- [195] PATTEN, J. W. ; MCCLANAHAN, E. D. ; JOHNSTON, J. W.: Room-Temperature Recrystallization in Thick Bias-Sputtered Copper Deposits. In: *Journal of Applied Physics* 42 (1971), Nr. 11, S. 4371–4377
- [196] GUPTA, J. ; HARPER, J.M.E. ; MAUER IV, J.L. ; BLAUNER, P.G. ; SMITH, D.A.: Focused ion beam imaging of grain growth in copper thin films. In: *Applied Physics Letters* 61 (1992), S. 663–665
- [197] FIELD, D.P. ; EAMES, R.C. ; LILLO, T.M.: The role of shear stress in the formation of annealing twin boundaries in copper. In: *Scripta Materialia* 54 (2006), S. 983–986
- [198] PARK, N.-J. ; FIELD, D.P.: Predicting thickness dependent twin boundary formation in sputtered Cu films. In: *Scripta Materialia* 54 (2006), S. 999–1003
- [199] WANG, T. ; LINDQUIST, P. ; ERDEMLI, S. ; BASOL, E.C. ; ZHANG, R. ; UZOH, C.E. ; BASOL, B.M.: Characterization of copper layers grown by electrochemical mechanical deposition technique. In: *Thin Solid Films* 478 (2005), S. 345–351
- [200] LINGK, C. ; GROSS, M.E. ; BROWN, W.L.: Texture development of blanket electroplated copper films. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), S. 2232–2236
- [201] VANASUPA, L. ; JOO, J.-C. ; BESSER, P.R. ; PRAMANICK, S.: Texture analysis of damascene-fabricated Cu lines by x-ray diffraction and electron backscatter diffraction and its impact on electromigration performance. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1999), S. 2583–2590
- [202] LINGK, C. ; GROSS, M.E. ; BROWN, W.L.: X-ray diffraction pole figure evidence for (111) sidewall texture of electroplated Cu in submicron damascene trenches. In: *Applied Physics Letters* 74 (1999), S. 682–684
- [203] VAS'KO, V.A. ; TABAKOVIC, I. ; RIEMER, S.C. ; KIEF, M.T.: Effect of organic additives on structure, resistivity, and room-temperature recrystallization of electrodeposited copper. In: *Microelectronic Engineering* 75 (2004), S. 71–77
- [204] RASMUSSEN, A.A. ; JENSEN, J.A.D. ; HORSEWELL, A. ; SOMERS, M.A.J.: Microstructure in electrodeposited copper layers; the role of the substrate. In: *Electrochimica Acta* 47 (2001), S. 67–74
- [205] MIRPURI, K. ; WENDROCK, H. ; MENZEL, S. ; WETZIG, K. ; SZPUNAR, J.: Texture evolution in Copper film at high temperature studied in situ by electron back-scatter diffraction. In: *Thin Solid Films* 496 (2006), S. 703–717
- [206] LI, J. ; MAYER, J.W.: Oxidation and protection in copper and copper alloy thin films. In: *Journal of Applied Physics* 70 (1991), Nr. 5, S. 2820–2827
- [207] SWALIN, R.A.: *Thermodynamics of Solids*. Wiley, New York, 1972
- [208] MASSALSKI, T.B. ; OKAMOTO, H. ; SUBRAMANIAN, P.R. ; KACPRZAK, L.: *Binary Alloy Phase Diagrams*. ASM International, 1992
- [209] FLINN, P.A.: Measurement and interpretation of stress in copper films as a function of thermal history. In: *Journal of Materials Research* 6 (1991), S. 1498–1501

- [210] BAKER, S.P. ; KRETSCHMANN, A. ; ARZT, E.: Thermomechanical behavior of different texture components in Cu thin films. In: *Acta materialia* 49 (2001), S. 2145–2160
- [211] CHANG, Y.A. ; HIMMEL, L.: Temperature dependence of the elastic constants of Cu, Ag, Au above room temperature. In: *Journal of Applied Physics* 37 (1966), S. 3567–3572
- [212] WEIHNACHT, V. ; BRÜCKNER, W.: Dislocation accumulation and strengthening in Cu thin films. In: *Acta materialia* 49 (2001), S. 2365–2372
- [213] SLEESWYK, A.W. ; KEMERINK, G.J.: Similarity of the Bauschinger effect in Cu, Al and Ni. In: *Scripta Metallurgica* 19 (1985), S. 471–476
- [214] KELLER, R.-M. ; BAKER, S.P. ; ARZT, E.: Quantitative analysis of strengthening mechanisms in thin Cu films: Effects of film thickness, grain size, and passivation. In: *Journal of Materials Research* 13 (1998), S. 1307–1317
- [215] GAN, D.W. ; HUANG, P.S. ; LEU, J. ; MAIZ, J. ; SCHERBAN, T.: Effects of passivation layer on stress relaxation and mass transport in electroplated Cu films. In: *AIP Conference Proceedings* Bd. 741, 2004, S. 256–267
- [216] VINCI, R.P. ; BRAVMAN, J.C.: Stress in copper thin films with barrier layers. In: *MRS Symposium Proceedings* 309, 1993, S. 269–273
- [217] KIM, D.-K. ; NIX, W.D. ; DEAL, M.D. ; PLUMMER, J.D.: Creep-controlled diffusional hillock formation in blanket aluminum thin films as a mechanism of stress relaxation. In: *Journal of Materials Research* 15 (2000), Nr. 8, S. 1709–1718
- [218] MCCUSKER, N.D. ; GAMBLE, H.S. ; ARMSTRONG, B.M.: Surface electromigration in copper interconnects. In: *Microelectronics Reliability* 40 (2000), S. 69–76
- [219] ARNAUD, L. ; TARTAVEL, G. ; BERGER, T. ; MARIOLLE, D. ; GOBIL, Y. ; TOUET, I.: Microstructure and electromigration in copper damascene lines. In: *Microelectronics Reliability* 40 (2000), S. 77–86
- [220] RYU, C. ; KWON, K.W. ; LOKE, A.L.S. ; LEE, H. ; NOGAMI, T. ; DUBIN, V.M. ; KAVARI, R.A. ; RAY, G.W. ; WONG, S.S.: Microstructure and reliability of copper interconnects. In: *IEEE Transactions on Electron Devices* 46 (1999), S. 1113–1120
- [221] ABE, K. ; HARADA, Y. ; ONODA, H.: Cu damascene interconnects with crystallographic texture control and its electromigration performance. In: *IEEE International Reliability Physics Symposium Proceedings*, 1998, S. 342–347
- [222] SHINGUBARA, S. ; NAKASAKI, Y.: Electromigration in a single crystalline submicron width aluminum interconnection. In: *Applied Physics Letters* 58 (1991), Nr. 1, S. 42–44
- [223] PARK, C.W. ; VOOK, R.W.: Activation energy for electromigration in Cu films. In: *Applied Physics Letters* 59 (1991), Nr. 2, S. 175–177
- [224] ARNAUD, L. ; GONELLA, R. ; TARTAVEL, G. ; TORRES, J. ; GOUNELLE, C. ; GOBIL, Y. ; MORAND, Y.: Electromigration failure modes in damascene copper interconnects. In: *Microelectronics Reliability* 38 (1998), S. 1029–1034
- [225] GLADKIKH, A. ; LEREAH, Y. ; KARPOVSKI, M. ; PALEVSKI, A. ; KAGANOVSKII, Y.S.: Activation energy of electromigration in copper thin film conductor lines. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1996, S. 55–67
- [226] IGARASHIA, Y. ; ITO, T.: Electromigration properties of copper-zirconium alloy interconnects. In: *Journal of Vacuum Science and Technology B* 16 (1998), Nr. 5, S. 2745–2750
- [227] HU, C.K. ; LEE, K.L. ; GUPTA, D. ; BLAUNER, P.: Electromigration and Diffusion in pure Cu and Cu(Sn) alloys. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 428, 1996
- [228] HAU-RIEGE, S.P.: Probabilistic immortality of Cu damascene interconnects. In: *Journal of Applied Physics* 91 (2002), Nr. 4, S. 2014–2022
- [229] DING, P.J. ; WANG, W. ; LANFORD, W.A.: Thermal annealing of buried Al layers to passivate the surface of copper films. In: *Applied Physics Letters* 65 (1994), Nr. 14, S. 1778–1780
- [230] BARMAK, K. ; GUNGOR, A. ; CABRAL, C. J. ; HARPER, J.M.E.: Annealing behavior of Cu and dilute Cu-alloy films: Precipitation, grain growth, and resistivity. In: *Journal of Applied Physics* 94 (2003), S. 1605–1616
- [231] BARMAK, K. ; LUCADAMO, G.A. ; CABRAL, C. ; LAVOIE, C. ; HARPER, J.M.E.: Dissociation of dilute immiscible copper alloy thin films. In: *Journal of Applied Physics* 87 (2000), S. 2204–2214

- [232] LEE, W. H. ; CHO, H.L. ; CHO, B.S. ; KIM, J.Y. ; NAM, W.J. ; KIM, Y.S. ; JUNG, W.G. ; KWON, H. ; LEE, J.H. ; LEE, J.G. ; REUCROFT, P.J. ; LEE, C.M. ; LEE, E.G.: Diffusion barrier and electrical characteristics of a self-aligned MgO layer obtained from a Cu(Mg) alloy film. In: *Applied Physics Letters* 77 (2000), Nr. 14, S. 2192–2194
- [233] LEE, W. ; CHO, H. ; CHO, B. ; KIM, J. ; KIM, Y.-S. ; JUNG, W.G. ; KWON, H. ; LEE, J. ; REUCROFT, C. ; LEEA, J.: Factors Affecting Passivation of Cu(Mg) Alloy Films. In: *Journal of The Electrochemical Society* 147 (2000), Nr. 8, S. 3066–3069
- [234] LEE, E. ; HUTCHISON, C. ; BHANAP, A. ; TRUONG, R. ; PINTER, M. ; YI, W.: Evaluation of PVD-deposited Cu alloys for interconnect applications. In: *Advances in Electronics Manufacturing Technology: V-EMT 1:16*, 2004
- [235] ZHANG, W. ; BRONGERSMA, S.H. ; RICHARD, O. ; BRIJS, B. ; PALMANS, R.: Influence of the electron mean free path on the resistivity of thin metal films. In: *Microelectronic Engineering* 76 (2004), S. 146–152
- [236] MARTIENSSEN, W. (Hrsg.) ; WARLIMONT, H. (Hrsg.): *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*. Springer Berlin Heidelberg New York, 2005 (ISBN: 3540443762)
- [237] GÜNGÖR, A.: *Cu and Cu-alloy thin films: evolution of resistivity and microstructure*, ASM International, Diss., 2002
- [238] BARMAN, K. ; GUNGOR, A. ; ROLLETT, A.D. ; CABRAL, Jr. C. ; HARPER, J.M.E.: Texture of Cu and dilute binary Cu-alloy films: impact of annealing and solute content. In: *Materials Science in Semiconductor Processing* 6 (2003), S. 175–184
- [239] KIM, H. ; KOSEKI, T. ; OHBA, T. ; OTHA, T. ; KOJIMA, Y. ; SATO, H. ; SHIMOGAKI, Y.: Process design of Cu(Sn) alloy deposition for highly reliable ultra large-scale integration interconnects. In: *Thin Solid Films* 491 (2005), Nr. 1-2, S. 221–227
- [240] PADHI, D. ; MCGUIRK, C. ; NGYUEN, H.B. ; RAMANATHAN, S. ; GANDIKOTA, S. ; MUSAKA, K. ; PARIKH, S. ; DIXIT, G.: Electrodeposition of Copper-Tin Alloy Films for Enhancement of Electromigration and Stress Migration Resistance in ULSI Era. In: *Conference Proceedings ULSI XVII; Materials Research Society*, 2002
- [241] LE, Q.T. ; VERVOORT, I. ; CALUWAERTS, R.: Preparation and characterization of electrochemically deposited copper alloys. In: *Conference Proceedings ULSI XVII; Materials Research Society*, 2002, S. 191–195
- [242] KO, Y.K. ; JANG, J.H. ; LEE, S. ; YANG, H.J. ; LEE, W.H. ; LEE, J.G.: Thickness effect on grain growth and precipitate coarsening of a copper-silver thin film in an advanced metallization process. In: *Journal of Materials Science: Materials in Electronics* 14 (2003), S. 103–108
- [243] ZHAO, B. ; KIM, H. ; SHIMOGAKI, Y.: Effects of Ag addition on the resistivity, texture and surface morphology of Cu metallization. In: *Japanese Journal of Applied Physics* 44 (2005), Nr. 41, S. L1278–L1281
- [244] KATAYAMA, I. ; SHOJI, F. ; OURA, K. ; HANAWA, T.: An ISS/AES study of surface segregation of Cu-Mn and Cu-Ag alloy films in-situ deposited onto low temperature W substrates. In: *Applied Surface Science* 33/34 (1988), S. 129–137
- [245] BAUMANN, J. ; KAUFMANN, C. ; GESSNER, T. ; KOENIGSMANN, H. ; BARTZSCH, A. ; GILMAN, P.: Comparative study on Cu(6N), CuAl0.3wtfilms-microstructure and properties. In: *Conference Proceedings ULSI XVII; Materials Research Society*, 2002, S. 221–226
- [246] SHACHAM-DIAMAND, Y. ; SVERDLOV, Y.: Electroless Cu alloys for ULSI applications. In: *Conference Proceedings ULSI XVII; Materials Research Society*, 2002, S. 67–72
- [247] KOIKE, J. ; WADA, M. ; USUI, T. ; NASU, H. ; TAKAHASHI, S. ; SHIMIZU, N. ; YOSHIMARU, M. ; SHIBATA, H.: Self-formed barrier with Cu-Mn alloy Metallization and its effects on reliability. In: *Stress-induced Phenomena in Metallization* Bd. AIP Conference Proceedings 817, 2006
- [248] PARK, R.W.: Electromigration-resistant Cu-Pd alloy films. In: *Thin Solid Films* 226 (1993), S. 238–247
- [249] PADHI, D. ; GANDIKOTA, S. ; B., Nguyen H. ; MCGUIRK, C. ; S., Ramanathan ; YAHALOM, J. ; DIXIT, G.: Electrodeposition of copper-tin alloy thin films for microelectronic applications. In: *Electrochimica Acta* 48 (2003), S. 935–943
- [250] BRÜCKNER, W. ; WEIHNACHT, V.: Stress relaxation in CuNi thin films. In: *Journal of Applied Physics* 85 (1997), S. 3602–3608
- [251] AMES, I. ; D'HEURLE, F.M. ; HORSTMANN, R.E.: Reduction of electromigration in aluminum films by copper doping. In: *IBM Journal of Research and Development* 14 (1970), S. 461–463

- [252] NITTA, T. ; OHMI, T. ; HOSHI, T. ; SAKAI, S. ; SAKAIBARA, K. ; IMAI, S. ; SHIBATA, T.: Evaluating the large electromigration resistance of copper interconnects employing a newly developed accelerated life-test method. In: *Journal of the Electrochemical Society* 140 (1993), S. 1131–1137
- [253] CHO, J. ; THOMPSON, C.V.: Grain size dependence of electromigration-induced failures in narrow interconnects. In: *Applied Physics Letters* 54 (1989), S. 2577–2579
- [254] CHO, J. ; THOMPSON, C.V.: Electromigration-Induced Failures in Interconnects with Bimodal Grain Size Distributions. In: *Journal of Electronic Materials* 19 (1990), S. 1207–1212
- [255] MURRAY, J.L.: Calculations of stable and metastable equilibrium diagrams of the Ag-Cu and Cd-Zn systems. In: *Metallurgical Transactions A* 15 (1984), S. 261–268
- [256] HUME-ROTHERY, W. ; SMALLMAN, R.W. ; HAWORTH, C. W.: *The Structure of Metals and Alloys*. The Institute of Metals, London, 1969
- [257] BORCHERS, H. ; SCHARFENBERGER, W. ; STEEGE, R.: Über das Entmischungsverhalten verformter Kupfer-Silber-Legierungen. In: *Metallwissenschaft und Technik* (1968), S. 405–411
- [258] S., Spaic ; PRISTAVEC, M.: Ausscheidungsverhalten in Cu-Ag-Legierungen. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 88 (1997), Nr. 12, S. 925–928
- [259] LEO, W.: Elektronenmikroskopische Untersuchungen zur Ausscheidung in aushärtbaren Silber-Kupfer-Legierungen. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 58 (1967), S. 456–461
- [260] WIRTH, R. ; GLEITER, H.: Is discontinuous (cellular) precipitation an effect of a structural transformation in the migrating phase boundary? In: *Acta metallurgica* 29 (1981), S. 1825–1830
- [261] BÖHM, H.: Die diskontinuierliche Ausscheidung. In: *Metall* 13 (1959), S. 929–938
- [262] HORNOBOGEN, E.: *Werkstoffe - Aufbau und Eigenschaften von Keramik, Metallen, Polymer- und Verbundwerkstoffen*. 5. Auflage. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 1991 (ISBN 3540539387)
- [263] AGEW, N. ; HANSEN, M. ; SACHS, G.: Entmischung und Eigenschaftsänderungen übersättigter Silber-Kupferlegierungen. In: *Zeitschrift für Physik* 66 (1930), S. 350–376
- [264] HONG, S.I. ; HILL, M.A.: Mechanical stability and electrical conductivity of Cu-Ag filamentary microcomposites. In: *Materials Science and Engineering* (1999), S. 151–158
- [265] SURHOLT, T. ; HERZIG, Chr.: Grain boundary self-diffusion in Cu polycrystals of different purity. In: *Acta materialia* 45 (1997), S. 3817–3823
- [266] KAUR, I. ; GUST, W. ; KOZMA, L.: *Handbook of Grain and Interphase boundary diffusion data: Volume 1*. Universität Stuttgart, 1989
- [267] BARREAU, G. ; BRUNEL, G. ; CIZERON, G. ; LACOMBE, P.: Determination of heterodiffusion coefficients in volume and grain boundaries of silver in pure copper and effects of adding chromium, tellurium, titanium, and zirconium on coefficients. In: *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences (Paris) C* 270 (1970), S. 516–519
- [268] SOMMER, J. ; HERZIG, C.: Direct determination of grain-boundary and dislocation self-diffusion coefficients in silver from experiments in type-C kinetics. In: *Journal of Applied Physics* 72 (1992), Nr. 7, S. 2758–2766
- [269] DIVINSKI, S. ; LOHMANN, M. ; HERZIG, Chr.: Ag grain boundary diffusion and segregation in Cu: measurements in the types B and C diffusion regimes. In: *Acta materialia* 49 (2001), S. 249–261
- [270] BRADSHAW, F. J. ; BRANDON, R.H. ; WHEELER, C.: The surface self-diffusion of copper as affected by environment. In: *Acta Metallurgica* 12 (1964), Nr. 9, S. 1057–1063
- [271] BONZEL, H.P. ; GJOSTEIN, N.A.: Surface self-diffusion measurements on copper. In: *Physica Status Solidi* 25 (1968), S. 209–222
- [272] SHIMODAIRA, S. (Hrsg.): *Structure and Properties of Metal Surfaces*. Maruzen, Tokyo, 1973
- [273] CREUZE, J. ; BERTHIER, F. ; TÉTOT, R. ; LEGRAND, B. ; TANGUY, D.: Segregation and 2D-Compound in a Grain Boundary: An Exotic Behaviour. In: *Materials Science Forum* 294-296 (1999), S. 423
- [274] SURHOLT, T. ; MINKWITZ, C. ; HERZIG, C.: Nickel and selenium grain boundary solute diffusion and segregation in silver. In: *Acta Materialia* 46 (1998), Nr. 6, S. 1849–1859
- [275] BERNARDINI, J. ; TÖKEI, Z. ; BEKE, D.L.: Effect of segregation on the shape of grain boundary diffusion profiles - Experimental study of the Cu-Ag system. In: *Philosophical Magazine* 73 (1996), Nr. 1, S. 237–247

- [276] MENYHARD, M.: Silver Grain Boundary Segregation in Copper. In: *Materials Science Forum* 126-128, 1993, S. 205
- [277] BARNA, P.B. ; ADAMIK, M.: Fundamental structure forming phenomena of polycrystalline films and the structure zone models. In: *Thin Solid Films* 317 (1998), S. 27–33
- [278] ABRAHAM, F.F. ; BRUNDLE, C.R.: Surface segregation in binary solid solutions: A theoretical and experimental perspective. In: *Journal of Vacuum Science and Technology* 18 (1981), S. 506
- [279] MUPPIDI, T. ; FIELD, D.P. ; SANCHEZ JR., J.E. ; WOO, C.: Barrier layer, geometry and alloying effects on the microstructure and texture of electroplated copper thin films and damascene lines. In: *Thin Solid Films* 471 (2005), S. 63–70
- [280] TENCH, D.M. ; J.T., White: A new periodic displacement method applied to electrodeposition of Cu-Ag-alloys. In: *Journal of Electrochemical Society* 139 (1992), S. 443–446
- [281] SCHMIDT, P.F.: *Praxis der Rasterelektronenmikroskopie und Mikrobereichsanalyse*. Expert Verlag, Renningen-Malmsheim, 1994
- [282] BUBERT, H. ; JENETT, H.: *Surface and Thin film analysis: A compendium of Principles, Instrumentation, and Applications*. WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002 (ISBN: 3527304584)
- [283] PAYLING, R. ; JONES, D.G. ; BENGTON, A.: *Glow Discharge Optical Emission Spectrometry*. John Wiley & Sons Ltd, 1997 (ISBN: 0471966835)
- [284] OSWALD, S. ; HOFFMANN, V.: Contributions to computer-aided interpretation of ion sputtering depth profiling. In: *Spectrochimica Acta B* 49 (1994), S. 1123–1145
- [285] HOFFMANN, V. ; HECKER, M. ; HÜBNER, R.: Focussing and defocussing effects at radio frequency glow discharge optical emission spectroscopy analyses of thin films with partly nonconductive components. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 96 (2005), Nr. 9, S. 1–6
- [286] *Powder Diffraction File*. Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data, Newtown Square, PA, 2001
- [287] H.P., Klug. ; ALEXANDER, L.E.: *X-ray diffraction procedures for polychrystalline and amorphous materials*. John Wiley & Sons Ltd, 1954
- [288] UNGÁR, T. ; RIBÁRIK, G. ; HANÁK, P.: Dislocation structure and crystallite size distribution in plastically deformed metals determined by diffraction peak profile analysis. In: *Transactions of the ASME* 124 (2002), S. 2–6
- [289] WARREN, B.E. ; AVERBACH, B.L. ; ROBERTS, B.W.: Atomic Size Effect in the x-ray scattering by alloys. In: *Journal of Applied Physics* 22 (1951), S. 1493–1496
- [290] EIGENMANN, B. ; MACHERAUCH, E.: Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen, Teil I. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 26 (1995), S. 148–160
- [291] EIGENMANN, B. ; MACHERAUCH, E.: Röntgenographische Untersuchung von Spannungszuständen in Werkstoffen, Teil II. In: *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik* 26 (1995), S. 199–216
- [292] EVERY, A.G. ; MCCURDY, A.K.: *Second and Higher Order Elastic Constants, in: Landolt-Börnstein, Low Frequency Properties of Dielectric Crystals, III/29*. Springer Berlin-Heidelberg, 1992
- [293] BINDER, F. ; MACHERAUCH, E.: Die dehnungsfreien Richtungen des ebenen Spannungszustandes und ihre Bedeutung für röntgenografische Spannungsmessungen und Untersuchungen von Strukturen. In: *Archiv für das Eisenhüttenwesen* 26 (1955), S. 541–545
- [294] DÖLLE, H. ; HAUKE, V.: Einfluß der mechanischen Anisotropie des Vielkristalls (Textur) auf die röntgenographische Spannungsermittlung. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 69 (1978), S. 410–417
- [295] DÖLLE, H. ; HAUKE, V.: Röntgenographische Ermittlung von Eigenspannungen in texturierten Werkstoffen. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 70 (1979), S. 682–685
- [296] STONEY, G.G.: The Tension of Metallic Films Deposited by Electrolysis. In: *Proceedings of the Royal Society of London. Series A* 82 (1909), S. 172–175
- [297] KLEIN, C.A.: How accurate are Stoney's equation and recent modifications. In: *Journal of Applied Physics* 88 (2000), Nr. 9, S. 5487–5489
- [298] HEUBERGER, A.: *Mikromechanik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1991

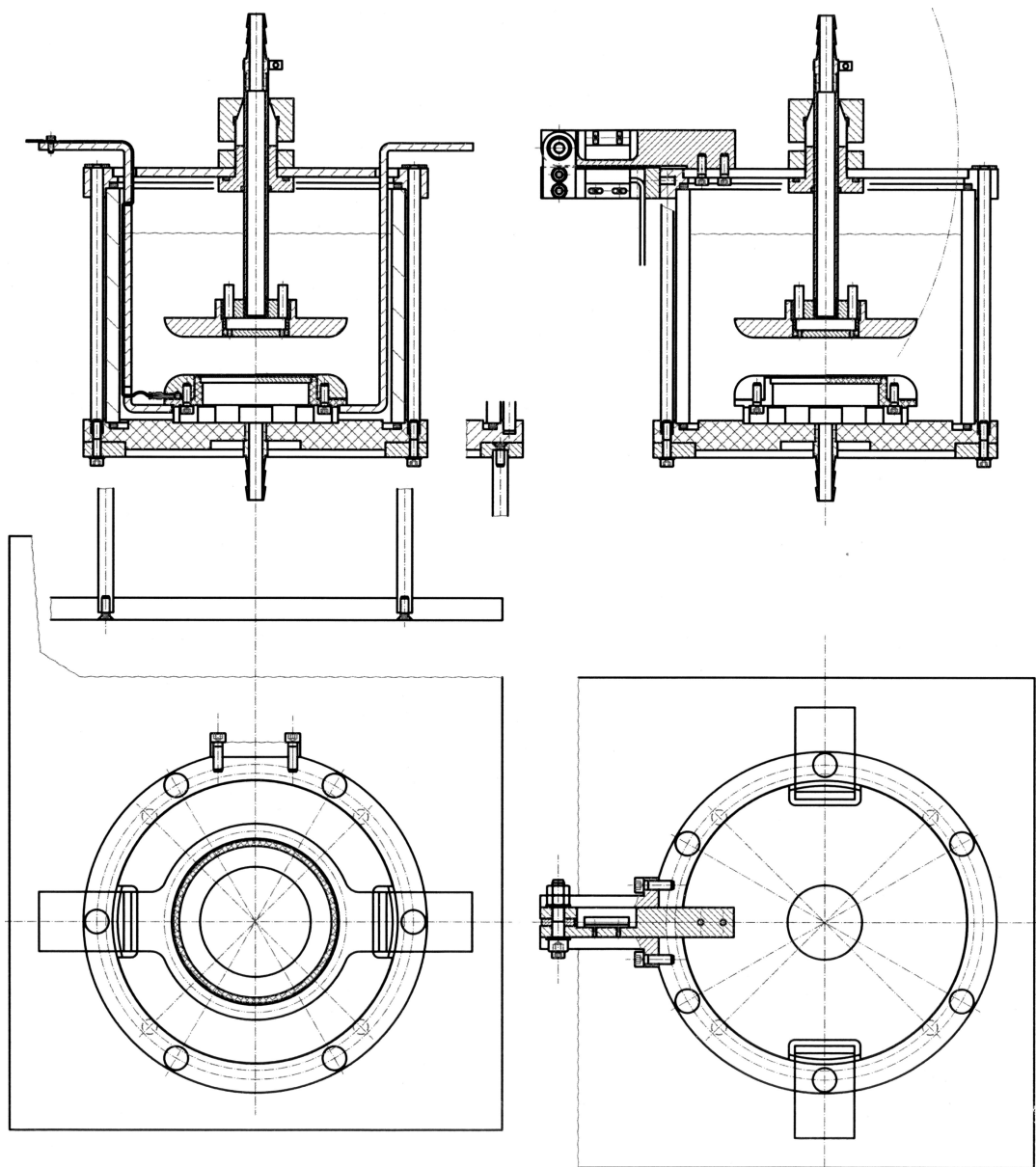
- [299] BRANTLEY, W.A.: Calculated elastic constants for stress problems associated with semiconductor devices. In: *Journal of Applied Physics* 44 (1973), S. 534–535
- [300] BRÜCKNER, W. ; GRIESSMANN, H.: Apparatus for the laser-optical measurement of stress in thin films: results on CuNi. In: *Review of Scientific Instruments* 69 (1998), S. 3662–3664
- [301] SCHADE, K.: *Mechanische und chemische Kristallbearbeitung, Schichtherstellung*. VEB Verlag Technik Berlin, 1981
- [302] VAN DER PAUW, L.J.: A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. In: *Philips Research Reports* 13 (1958), Nr. 1, S. 1–9
- [303] PFÜLLER, S.: *Halbleitertechnik*. VEB Verlag Technik Berlin, 1976
- [304] HAMANN, C. R. ; VIELSTICH, W.: *Elektrochemie II*. Wiley-VCH, 1981
- [305] HAEFER, R.A.: *Oberflächen- und Dünnschicht-Technologie - Teil I Beschichtungen von Oberflächen*. Springer-Verlag Berlin, 1987 (Werkstoff-Forschung und -Technik, Bd. 5)
- [306] *Grundlagen der Galvanotechnik*. VEM-Handbuch der Galvanotechnik, 1958
- [307] RECHID, J.: *Elektrische Mikrocharakterisierung von elektrochemisch hergestellten CIS-Solarzellen mittels EBIC*, Diss., 2000
- [308] CHEN, L. ; MAGTOTO, N. ; EKSTROM, B. ; KELBER, J.: Effect of surface impurities on the Cu Ta interface. In: *Thin Solid Films* 376 (2000), S. 115–123
- [309] STREHLE, S.: *Herstellung und Charakterisierung von CuAg-Metallisierungsschichten*, Westsächsische Hochschule Zwickau (FH), Diplomarbeit, 2002
- [310] VOLMER, M. ; WEBER, A.: Keimbildung in übersättigten Gebilden. In: *Zeitschrift für physikalische Chemie* 119 (1926), S. 277–301
- [311] OHRING, M.: *The Material Science of Thin Films*. Academic Press, 1992
- [312] MATTOX, M.D.: Sandia Laboratories Report, SC-R-65-852 / Sandia National Laboratories. 1965. – Forschungsbericht
- [313] EXNER, H.E. ; HOUGARDY, H.P.: *Einführung in die Quantitative Gefügeanalyse*. Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, 1986
- [314] MULLINS, W.W.: Theory of thermal grooving. In: *Journal of Applied Physics* 28 (1957), Nr. 3, S. 333–339
- [315] MULLINS, M.M.: The effect of thermal grooving on grain boundary motion. In: *Acta metallurgica* 6 (1958), S. 414–427
- [316] THOMPSON, C.V. ; CAREL, R.: Stress and grain growth in thin films. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 44 (1996), Nr. 5, S. 657–673
- [317] SMITH, C.S.: Grains, Phases, and Interfaces: An Interpretation of Microstructure. In: *Transactions of AIME* 175 (1948), S. 15–51
- [318] HILLERT, M.: Inhibition of grain growth by second-phase particles. In: *Acta Metallurgica* 36 (1988), Nr. 12, S. 3177–3181
- [319] ASHBY, M.F. ; HARPER, J.M.E. ; LEWIS, J.: The interaction of crystal boundaries with second-phase particles. In: *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* 245 (1969), Nr. 2, S. 413–420
- [320] HOMMEL, M. ; KRAFT, O.: Deformation behavior of thin copper films on deformable substrates. In: *Acta materialia* 49 (2001), S. 3935–3947
- [321] SPOLENAK, R. ; SAUTER, L. ; EBERL, C.: Reversible orientation-biased grain growth in thin metal films induced by a focused ion beam. In: *Scripta Materialia* 53 (2005), S. 1291–1296
- [322] BONZEL, H.P.: *Surface Diffusion on Metals*, in: *Landolt-Börnstein, Diffusion in Solid Metals and Alloys, III/26*. Springer Berlin-Heidelberg, 1990
- [323] MOYA, F. ; MOYA-GONTIER, G.E.: Determination de l'énergie d'interaction soufre-joints de grains dans le cuivre par une methode radiochimique. In: *Scripta Metallurgica* 9 (1975), S. 307–310
- [324] STREHLE, S. ; REICHE, R. ; HOFFMANN, V. ; ACKER, J. ; GEMMING, T. ; WETZIG, K.: Sulfur incorporation in electroplated Cu(Ag) thin films. In: *Microchimica Acta* (2005)
- [325] MOULDER, J.F. ; STICKLE, W.F. ; SOBOL, P.E. ; BOMBEN, K.D.: *Handbook of X-ray photoelectron Spectroscopy*. Physical Electronics Inc, 1995

- [326] R., Reiche. ; THIELSCH, R. ; OSWALD, S. ; WETZIG, K.: XPS studies and factor analysis of PbS nanocrystal-doped SiO₂ thin films. In: *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena* 104 (1999), S. 161–171
- [327] MALINOWSKI ; E.R. ; HOWERY, D.G.: *Factor Analysis in Chemistry*. WILEY New York, 1980
- [328] NASCU, C. ; POP, I. ; IONESCU, V. ; INDREA, E. ; BRATU, I.: Spray pyrolysis deposition of CuS thin films. In: *Materials Letters* 32 (1997), S. 73–77
- [329] FARNDON, F. ; WALSH, F.C. ; CAMPBELL, S.A.: Effect of thiourea, benzotriazole and 4,5-dithiaoctane-1,8-disulphonic acid on the kinetics of copper deposition from dilute acid sulphate solutions. In: *Journal of Applied Electrochemistry* 25 (1995), S. 574–583
- [330] DEHM, D. ; BALK, T.J. ; EDONGUÉ, H. ; ARZT, E.: Small-scale plasticity in thin Cu and Al films. In: *Micro-electronic Engineering* 70 (2003), S. 412–424
- [331] BROWN, R. A.: The interaction of conduction electrons with dislocations and grain boundaries in metals. In: *Canadian Journal of Physics* 60 (82), S. 766–778
- [332] SIMMONS, R.O. ; BALLUFFI, R.W.: Measurements of the high-temperature electrical resistance of Aluminum: Resistivity of lattice vacancies. In: *Physical Review* 117 (1960), Nr. 1, S. 62–68
- [333] SCHAT, W. ; WORCH, H.: *Werkstoffwissenschaft*. 8. Auflage. Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie Stuttgart, 1996
- [334] ALECK, B.J.: Thermal stresses in a rectangular plate clamped along an edge. In: *Journal of Applied Mechanics* 16 (1949), S. 118–122
- [335] XIA, Z.C ; HUTCHINSON, J.W.: Crack patterns in thin films. In: *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* 48 (2000), Nr. 6-7, S. 1107–1131
- [336] SADD, M.H.: *Elasticity - Theory, Applications, and Numerics*. Elsevier Inc. Oxford, 2005 (ISBN 0-12-605811-3)
- [337] BLECH, I.A. ; LEVI, A.A.: Comments on Aleck's stress distribution in clamped plates. In: *Journal of Applied Mechanics* 48 (1981), S. 442–445
- [338] LU, L. ; SCHWAIGER, R. ; SHAN, Z.W. ; DAO, M. ; LU, K. ; SURESH, S.: Nano-sized twins induce high rate sensitivity of flow stress in pure copper. In: *Acta Materialia* 53 (2005), S. 2169–2179
- [339] WETZIG, K. (Hrsg.) ; SCHNEIDER, C.M. (Hrsg.): *Metal Based Thin Films for Electronics*. Wiley-VCH, 2003 (ISBN: 3527403655)
- [340] CLEVENGER, L.A. ; MUTSCHELLER, A. ; HARPER, J.M.E. ; CABRAL JR., C. ; BARMAK, K.: The relationship between deposition conditions, the beta to alpha phase transformation, and stress relaxation in tantalum thin films. In: *Journal of Applied Physics* 72 (1992), S. 4918–4924
- [341] ADAMS, J. H. (Hrsg.): *Metals handbook: Properties and selection - nonferrous alloys and special-purpose materials*. ASM International, Cleveland, 1990
- [342] COUSSY, O.: *Poromechanics*. John Wiley & Sons Ltd. West Sussex, 2004 (ISBN 0-470-84920-7)
- [343] ASHBY, M.F. ; EVANS, A.G. ; FLECK, N.A. ; GIBSON, L.J.: *Metal Foams: A Design Guide*. Butterworth-Heinemann Boston, 2000
- [344] GERMAN, R.M.: *Sintering Theory and Practice*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1996
- [345] DE HOFF, R.T. ; GILLARD, J.P.: *Relationship between microstructure and mechanical properties in sintered copper*. Plenum Press, New York, 1971
- [346] BAUSCHINGER, J.: Über die Veränderungen der Elastizitätsgrenze und der Festigkeit des Eisens und Stahls durch Strecken, Quetschen, Erwärmen Abkühlen und durch oftmals wiederholte Belastung / Mitteilungen des mechanisch-technischen Labors München. 1886. – Forschungsbericht
- [347] WILSON, D. V.: Reversible work hardening in alloys of cubic metals. In: *Acta Metallurgica* 13 (1965), S. 807–814
- [348] XIANG, Y. ; VLASSAK, J.J.: Bauschinger effect in thin metal films. In: *Scripta Materialia* 53 (2005), S. 177–182
- [349] ÖVECOGLU, M. L. ; DOERNER, M. F. ; NIX, W.D.: In: *Acta Materialia* 35 (1987), Nr. 12, S. 2947
- [350] SPOLENAK, R. ; VOLKERT, C.A. ; ZIEGLER, S. ; PANOFEN, C. ; BROWN, W.L.: Reverse stress relaxation in Cu thin films. In: *Materials Research Society Symposium Proceedings* Bd. 673, 2001, S. P1.4.1–P1.4.6

- [351] JOSELL, D. ; WEIHS, T.P. ; GAO, H.: Diffusional creep: stress and strain in thin films and multilayers. In: *MRS Bulletin* 27 (2002), S. 39–44
- [352] PEKARČÍKOVÁ, M.: *Migrationsbeständigkeit von Al- und Cu-Metallisierungen in SAW-Bauelementen*, TU Dresden, Diss., 2005
- [353] INBERG, A. ; GINSBURG, E. ; SHACHAM-DIAMAND, Y. ; CROITORU, N. ; SEIDMAN, A.: On the interaction of silver metallization with silicon dioxide. In: *Conference Proceedings ULSI XVII, Materials Research Society*, 2002, S. 233–237
- [354] OLIVER, M. (Hrsg.): *Chemical-mechanical planarization of semiconductor materials*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 2004
- [355] MENZ, W. ; BLEY, P.: *Mikrosystemtechnik für Ingenieure*. VHC Weinheim, 1993
- [356] WALKER, P. ; TARN, W.H.: *CRC Handbook of Metal Etchants*. CRC Press, 1990 (ISBN: 0-8493-3623-6)
- [357] HU, C.K. ; SMALL, M.B. ; HO, P.S.: Electromigration in Al(Cu) two-level structures: Effect of Cu and kinetics of damage formation. In: *Journal of Applied Physics* 74 (1993), S. 969–978

Anhang

Konstruktionszeichnung der entwickelten ECD-Anlage



Beschichtungsparameter zur Erzeugung von Ta-, TaN- und Cu-Schichten

Abscheidung in der Sputteranlage B63 (TU Dresden, IHM)

Kammerbasisdruck

$$p_{Rest} = 1 \cdot 10^{-6} \text{ mbar}$$

Ar-Vorreinigung im Drehbetrieb

Inverser Sputterrätzer: $P_{HF} = 300 \text{ W}$; $p_{Ar} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$; $U_{Bias} = 1000 \text{ V}$ (entspricht ca 10 nm SiO_2 -Abtrag)

Abscheidung von kfz-TaN im Drehbetrieb mittels DC-Sputtern

$P_{DC} = 2000 \text{ W}$; $p_{Ar} = 2 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$; $p_{N_2} = 0,3 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$ (für α -Ta); $p_{N_2} = 0,8 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$ (für β -Ta);
 $U_{DC} = 470 \text{ V}$; $R = 10 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$

Abscheidung von Ta im Drehbetrieb mit DC-Sputtern

$P_{DC} = 2000 \text{ W}$; $p_{Ar} = 4,5 \cdot 10^{-2} \text{ mbar}$; $U_{DC} = 310 \text{ V}$; $R = 20 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$

Abscheidung von Cu im Drehbetrieb mittels DC-Sputtern

$P_{DC} = 2000 \text{ W}$; $p_{Ar} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ mbar}$; $U_{DC} = 480 \text{ V}$; $R = 50 \text{ nm} \cdot \text{min}^{-1}$

Finite-Element-Rechnung

Die im Rahmen der Arbeit durchgeführten FEM-Rechnungen erfolgten mit der Software QuickField 5.2 (Fa. Tera Analysis Ltd.). Für die Berechnungsvorschriften der jeweiligen simulierten physikalischen Größen sei auf das Handbuch der Software verwiesen.

Paramter der Simulation:

$\rho_{Cu} = 2 \mu\Omega\text{cm}$; $\rho_{Ta} = 31 \mu\Omega\text{cm}$; $\rho_{TaN} = 250 \mu\Omega\text{cm}$; $E_{Cu} = 90 \text{ GPa}$; $\lambda_{thermCu} = 384 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \text{m}^{-1}$; $\lambda_{thermTa} = 56 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \text{m}^{-1}$; $\lambda_{thermTa} = 15 \text{ W} \cdot \text{K}^{-1} \text{m}^{-1}$; Anzahl der Knoten: 255

Quellcode für "Waterloo Maple Inc.: Maple 9.5" – Simulation der Spannungs-Temperaturzyklen

```

> #Konstanten:
> alpha_Si:=2.93*10^(-6) :      #1/K      # Ausdehnungskoeffizient Silizium
> alpha_Cu:=17.2*10^(-6) :      #1/K      # Ausdehnungskoeffizient Kupfer
> M_Si:=180.5*10^9) :          #Pa=N/m    # biaxialer E-Modul Silizium
> mu:=4.21*10^(10) :           #Pa       # Schermodul Kupfer
> B:=-2.14*10^6 :              #Pa/K     # Anstieg der thermoelastischen Gerade;
> Ac:=7.4*10^5 :               # Konstante
> b:=2.56*10^(-10) :           #m        # Burgersvektor Kupfer
> k:=1.3806505*10^(-23):       #J/K     # Boltzmannkonstante
> R:=8.31451:                  #J/(mol*K)  # Universelle Gaskonstante
> n:=4.8 :                     #m        # Spannungsexponent Kupfer
> acD0c:=10^(-24) :            #m^4/s    # Diffusion im Versetzungskern
> Qc:=117*10^3 :               #J/mol    # Aktivierungsenergie für Diffusion im Versetzungskern
> H:=15 :                      #s/K      # inverse Heizrate dt/dT; aus Experiment (entspricht 4 K/min)
> Qv:=197*10^3 :               #J/mol    # Aktivierungsenergie für Hochtemperaturkriechen (Volumen)
> D0v:=2*10^(-5) :             #m^2/s   # Diffusionskonstante für Versetzungsbewegung durch Volumendiffusion
> Omega:=1.18*10^(-29): #m^3      # Atomvolumen
> d:=500*10^(-9):              #m        # mittlere Korngröße
> h:=1112*10^(-9):             #m        # Schichtdicke
> Av:=7.48:                    # Konstante
> Akg:=12:                     # Konstante
> D0kgDelta:=5.0*10^(-15):      #m^3/s   # Pre-Exponent (Diffusionskonstante KG Diff. + KG Dicke Delta)
> Qb:=104*10^3:                #J/mol    # Aktivierungsenergie für Korngrenzendiffusion
> e0:=10^6:                    #1/s      # pre-exponentieller Faktor (Versetzungsgleiten)
> Qg:=1.75*10^(-18):           #Nm       # Aktivierungsenergie
> tau:=265*10^6:               #Pa       # Fließspannung bei 0 K
> alpha:=alpha_Si-alpha_Cu:    # Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten
> M:=B/alpha:                  # Biaxialer E-Modul -> Berechnung aus dem exp. bestimmten Anstieg

```

```

> #Korngrenzendiffusion:

> Dkg:=D0kgDelta*exp(-Qb/(R*T)): > e_KG:=Akg*Dkg*Omega*sigma(T)*(1/(k*T*d*h^2)):

> #Differentialgleichungen:
> DGL_T1:=B-M*e_KG*H=D(sigma)(T): > lsg_T1:=dsolve( {DGL_T1, sigma(300)=330*10^6},sigma(T),numeric);
> DGL_T2:=B+M*e_KG*H=D(sigma)(T): > lsg_T2:=dsolve( {DGL_T2, sigma(773)=0}, sigma(T), numeric);

```

```

> #Versetzungsgleiten

> e_Gleit:=(e0/sqrt(3))*exp(-Qg/(k*T)*(1-(sigma(T))/(sqrt(3)*tau))):

> #Differentialgleichungen:
> DGL_T1:=B-M*e_Gleit*H=D(sigma)(T): > lsg_T1:=dsolve( {DGL_T1, sigma(300)=300*10^6},sigma(T),numeric);
> DGL_T2:=-B-M*e_Gleit*H=D(sigma)(T): > lsg_T2:=dsolve( {DGL_T2, sigma(442.8572)=0}, sigma(T), numeric);
> DGL_T3:=-B+M*e_Gleit*(H)=D(sigma)(T): > lsg_T3:=dsolve( {DGL_T3, sigma(796)=3.8*10^8}, sigma(T), numeric);
> DGL_T4:=B+M*e_Gleit*(H)=D(sigma)(T): > lsg_T4:=dsolve( {DGL_T4, sigma(767.8)=0}, sigma(T), numeric);

```

```

> #Potenzgesetzkriechen

> Dv:=D0v*exp(-Qv/(R*T)): > acDc:=acD0c*exp(-Qc/(R*T)): > D_eff:=Dv+10*acDc*(sigma(T)/mu)^2/(3*b^2):
> e_Tief:=Ac*D_eff*mu*b*(1/(k*T))*(sigma(T)/mu)^n:

> #Differentialgleichungen:
> DGL_T1:=B-M*e_Tief*H=D(sigma)(T): > lsg_T1:=dsolve( {DGL_T1, sigma(300)=330*10^6},sigma(T),numeric);
> DGL_T2:=-1*B-M*e_Tief*H=D(sigma)(T): > lsg_T2:=dsolve( {DGL_T2, sigma(455.7)=0}, sigma(T), numeric);
> DGL_T3:=-B+M*e_Tief*H=D(sigma)(T): > lsg_T3:=dsolve( {DGL_T3, sigma(773)=3.1*10^7}, sigma(T), numeric);
> DGL_T4:=B+M*e_Tief*H=D(sigma)(T): > lsg_T4:=dsolve( {DGL_T4, sigma(760)=0}, sigma(T), numeric);

```

```

> #Volumendiffusion
> Dv:=D0v*exp(-Qv/(R*T)): > e_V:=Av*Dv*Omega*sigma(T)*(1/(k*T*d*h)):

> #Differentialgleichungen:
> DGL_T1:=B-M*e_V*H=D(sigma)(T): > lsg_T1:=dsolve( {DGL_T1, sigma(300)=330*10^6},sigma(T),numeric);
> DGL_T2:=B+M*e_V*H=D(sigma)(T): > lsg_T2:=dsolve( {DGL_T2, sigma(773)=-2.45*10^8}, sigma(T), numeric);

```